LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXI. VOL. XXI. — 1891.
PARTE I^a^

PALERMO
TIPOGRAFIA "LO STATUTO,"
1891

INDICE DEL VOLUME XXI.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 15 gennaio 1891).

FASCICOLO II.

(pubblicato il 15 febbraio 1891).

FASCICOLO III.

(pubblicato il 15 marzo 1891).

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 15 aprile 1891).

FASCICOLO V.

(pubblicato il 15 maggio 1891).

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 20 agosto 1891).

ERRATA-CORRIGE

I. VOLUME

				Errata	*Corrige*
Pag.	286	lin.	2	il modo facile	il modo più facile.
»	291	»	20	$Cl-CH_2-C-COOH$ ‖ $NH-N$ | C_6H_5	$Cl-CH_2-C-COOH$ ‖ $NH-N$ | C_6H_5
»	294	»	29	deacquifato	deacquificato.
»	298	»	1t	reazione	ragione.
»	»	»	»	e	è.
»	308	»	12	cc. 36,7	cc. 26,7.
»	416	»	18	eseguita	esiguità.
»	419	»	16	forse	fosse.
»	435	»	29	$(C_8H_{15}-N.HCl)PtCl_4 . 2H_2O$	$(C_8H_{15}-N . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$.
»	454	»	7	resistenza incognita n	resistenza incognita x.
»	»	»	14	$n = \frac{R}{0,8}$	$x = \frac{R}{0,8}$

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Azione dell'anidride ftalica sopra l'amidoterebentene;

Nota di L. PESCI.

(*Giunta il 2 settembre 1890*).

Facendo reagire l' anidride ftalica con l' amidoterebentene a temperatura elevata, si svolge acqua e si forma il composto

$$C^6H^4 \langle {CO \atop CO} \rangle NC^{10}H^{15}$$

che propongo di denominare *pinenftalimide.*

Dieci gr. di amidoterebentene furono versati sopra dodici gr. di anidride ftalica, polverizzata. Si ebbe una viva reazione, la quale si manifestò con un forte elevamento di temperatura. Lasciai raffreddare fino alla temperatura ambiente, poi riscaldai la massa nel bagno d' olio. Verso 120° essa si liquefece e verso 150° cominciò a svolgere vapor d'acqua: tale svolgimento continuò fino a che il termometro arrivò a circa 170°. Terminata la reazione, lasciai raffreddare: polverizzai il prodotto e lo feci bollire con acqua distillata, separando a caldo ciò che non si disciolse. Questo residuo, asciugato fra carta e seccato sopra l'acido solforico, fu sciolto nel ligroino bollente e decolorato mediante carbone animale.

Dal ligroino, per raffreddamento, si separò un composto cristallizzato in belle tavole rettangolari scolorite, trasparenti, riunite in mammelloni.

Questo composto purificato mediante ripetute cristallizzazioni dal ligroino, fornì all'analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,424 di sostanza diedero gr. 0,2729 di acqua e gr. 1,1868 di anidride carbonica;

II. gr. 0,2975 di sostanza diedero gr. 0,1961 di acqua e gr. 0,8327 di anidride carbonica;

III. gr. 0,3138 di sostanza diedero cc. 14,5 di azoto t=10^0 B=760^{mm};

IV. gr. 0,3298 di sostanza diedero cc. 16 di azoto t=17^0 B=759^{mm}.

Cioè per cento:

	I.	II.	III.	IV.
C	76,34	76,34	—	—
H	7,15	7,32	—	—
N	—	—	5,32	5,62

Questi numeri corrispondono abbastanza bene alla composizione della *pinenftalimide*, per la quale si calcola:

C	%	76,87
H	%	6,76
N	%	4,98

La *pinenftalimide* fonde a 99-100^0 (non corretto).

È insolubile nell'acqua, tanto a freddo che a caldo.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel cloroformio, nell'etere solforico.

Devia il piano della luce polarizzata a sinistra.

gr. 1,4371 di sostanza furono sciolti nell' etere solforico ed il volume della soluzione fu portato a 25 cc. Operando col polaristrobometro di Wild, per una colonna di 200 millimetri si ebbe una deviazione di gradi 4,474 centesimali: per cui il potere rotatorio specifico risulta

$$[\alpha]_D = -35,38$$

Acido pinenftalamico.

La pinenftalimide trattata a caldo con una soluzione di potassa caustica, si scioglie completamente. Per raffreddamento si ottiene una bella cristallizzazione in forma di aghi sottili scoloriti, poco solubili nell'acqua fredda facilmente solubili nell'acqua calda. Questa

sostanza è il sale potassico dell' acido *pinenftalamico.* Da questo sale, purificato mediante ripetute cristallizzazioni dall'acqua calda, si potè isolare l' acido mediante trattamento con acido cloridrico diluito. Esso si separò in forma di precipitato bianco grumoso, che si mostrò solubile facilmente nel cloroformio, pochissimo solubile nel ligroino, solubile nell'alcool.

Lo purificai sciogliendolo nel cloroformio ed aggiungendo alla soluzione ligroino fino a leggero intorbidamento.

Dopo ventiquattro ore si raccolse una bellissima cristallizzazione composta di sottili aghi scoloriti, riuniti in mammelloni.

La sostanza, asciugata fra carta e seccata poi nel vuoto sopra l'acido solforico, fondeva a 109-111°.

Però essa si mostrò molto alterabile, tanto che dopo pochi giorni fondeva a 101°.

Tentai di determinare la composizione del prodotto di recente cristallizzato ed ottenni i risultati seguenti:

gr, 0,3401 di sostanza diedero gr. 0,2497 di acqua e gr. 0,8858 di anidride carbonica.

	calcolato per $C^6H^4\langle{}^{COOH}_{CONHC^{10}H^{15}}$	trovato
C	72,24	71,03
H	7,02	8,16

Ebbi risultati migliori analizzando il sale d'argento.

Ottenni questo composto versando il sale potassico in una soluzione di azotato d' argento. Si formò un abbondante precipitato bianco amorfo, che raccolto e seccato diede all' analisi i numeri seguenti :

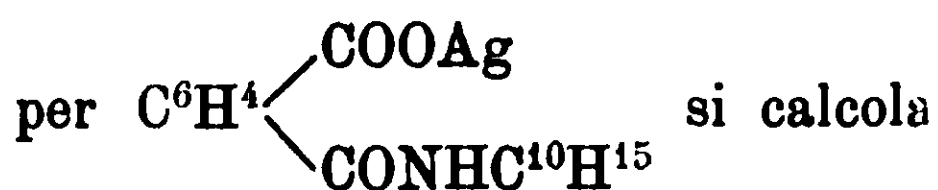
I. gr. 0,3963 di sostanza diedero gr. 0,1901 di acqua e gr. 0,7703 di anidride carbonica;

II. gr. 0,3956 di sostanza diedero cc. 13,4 di azoto $t=10^0$ $B=760^{mm}$;

III. gr. 0,3893 di sostanza diedero gr. 0,1039 di argento.

Cioè per cento:

C	53,01
H	5,33
N	3,82
Ag	26,69

per $C^6H^4\langle^{COOAg}_{CONHC^{10}H^{15}}$ si calcola

C	53,20
H	4,93
N	3,45
Ag	26,60

Sto sperimentando l' azione di altre anidridi sopra l' amidoterebentene.

Parma. R. Università.

Sulla parapropilisopropilbenzina;

di M. FILETI.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

La parapropilisopropilbenzina fu preparata per la prima volta nel 1876 da Paternò e Spica (1); essi la ebbero per l'azione dello zincoetile sul cloruro di cumile, le assegnarono come temperatura di ebollizione 211-213^0 alla pressione ridotta a zero di 753,65 mm. e ne studiarono i prodotti di ossidazione con acido nitrico diluito. Essendomi proposto di fare un esame abbastanza diffuso di questo idrocarburo, credetti conveniente di cercare un altro metodo di preparazione, sia perchè quello sopraindicato dà un rendimento molto meschino (20 grammi da 220 di cloruro di cumile) e si è costretti a partire da un prodotto così costoso come il cloruro di cumile, sia perchè si dovrebbe anzitutto esser sicuri della natura chimica del cloruro di cumile, sulla quale io invece ho ancora dei dubbî.

Per preparare la propilisopropilbenzina conviene operare nel modo seguente.

In un pallone connesso con refrigerante disposto in posizione

(1) Gazz. chim. 1876, VI, 99 e 1887, VII, 361.

ascendente, si mettono gr. 50 di etere esente di alcool e deacquificato con cloruro di calcio e con sodio, si aggiungono gr. 9 (teoria gr. 5,7) di sodio tagliato in fette sottilissime e, quando cessa lo sviluppo gassoso il quale, abbenchè in piccolissime proporzioni, sempre si manifesta, si aggiunge un miscuglio di gr. 25 di p-bromocumene con gr. 31 di bromuro di propile. La reazione tarda a incominciare e non è nemmeno provocata dall'aggiunta di piccole quantita di etere acetico, ma si manifesta subito se si circonda il pallone con acqua tiepida; una volta cominciata si deve aver cura di moderarla con acqua fredda e, occorrendo, con pezzetti di ghiaccio onde impedire che divenga rapidamente tumultuosa. Quando alla temperatura ordinaria non c'è più reazione, cosa che ha luogo dopo un pajo d'ore circa, si riscalda per qualche tempo a bagno maria, si lascia raffreddare, si aggiungono gr. 3 di sodio tagliato in fette e gr. 8 di bromuro di propile, si riscalda a ricadere per un pajo d'ore, si filtra e si scaccia l'etere per distillazione. A questo punto, invece di procedere subito alla purificazione del residuo, conviene riunire i prodotti di diverse preparazioni e sottoporli ad unica rettificazione, perchè, così facendo, si hanno perdite minori. Si distilla raccogliendo quanto passa tra 170^0 e 240^0, si fa ricadere questa porzione sul sodio per alcuni giorni e si sottopone alla distillazione frazionata, considerando come parte buona quella che passa tra 210^0 e 220^0.

Da gr. 450 di bromocumene ottenni gr. 215 di propilisopropilbenzina bollente tra 210^0 e 220^0 (massima parte a 214-216^0) e questo rendimento corrisponde al 59 $^0/_0$ della quantità teorica. Credo poi che sarebbe vantaggioso impiegare in ogni preparazione quantità di sostanze doppie di quelle che ho indicato, ciò almeno constatai pel caso della dipropilbenzina (V. questo fascicolo, p. 22).

La temperatura corretta di ebollizione della propilisopropilbenzina da me preparata è 213,5-215,^{0}5 (colonna nel vapore) alla pressione ridotta a zero di 745,45 mm.; Paternò e Spica aveano trovato 211-213^0 alla pressione di 753,65 mm.

I. — Ossidazione della p-propilisopropilbenzina.

Paternò e Spica (1) ossidarono l'idrocarburo con acido nitrico

(1) Gazz. chim. 1877, VII, 361.

ordinario diluito con 6 a 7 volumi d'acqua; ma poichè l'ossidazione procede troppo lentamente, ho preferito adoperare un miscuglio fatto con volumi uguali di acido nitrico commerciale e acqua.

Si fa bollire in apparecchio a riflusso gr. 2 di propilisopropilbenzina con gr. 50 del miscuglio suddetto; l' ossidazione comincia prontamente. Dopo 8-10 ore si aggiunge acqua , si raccoglie su filtro il prodotto di ossidazione, si tratta con soluzione di carbonato sodico per separare l'olio che rimane indisciolto, si precipita il liquido alcalino con acido cloridrico e si distilla il precipitato con vapor d' acqua: questo trasporta una sostanza bianca che, cristallizzata da un miscuglio bollente di un volume di alcool con due di acqua, si presenta in aghi appiattiti fusibili a 139,5-140° ed è acido parapropilbenzoico. Nel pallone resta acido tereftalico, talvolta bianco, altre volte giallastro; per identificarlo lo feci bollire con benzina e lo trasformai nel caratteristico etere metilico il quale, da un miscuglio bollente di un volume di alcool e due di acqua, si depositò in lunghi cristalli prismatici appiattiti, fusibili a 139-140°. Dall' etere ebbi l' acido tereftalico per saponificazione con idrato potassico in soluzione diluita.

I soli prodotti dunque che si formano ossidando la propilisopropilbenzina nelle condizioni da me descritte sono acido parapropilbenzoico ed acido tereftalico assieme a traccio trascurabili di sostanze azotate. Paternò e Spica ebbero acido parapropilbenzoico ed un altro corpo che ritennero per acido omotereftalico ma che, come fa pure osservare R. Meyer (1), va considerato come acido tereftalico impuro. E che sia realmente così risulta dal fatto che son riuscito ad avere per altra via il vero acido omotereftalico, il quale si scioglie nell'acqua bollente e dalla soluzione si deposita in aghi o laminette , si fonde a 237° od ha altre proprietà che saranno descritte in una successiva memoria (V. questo fascicolo, p. 52), ben diverse da quelle riscontrate da P. e S. nel loro prodotto.

II. — Mononitro- e amidopropilisopropilbenzina.

Si fa gocciolare l'idrocarburo in dieci volte il suo peso di acido

(1) Annalen 1883, 219, 259.

nitrico della densità 1,48 raffreddato con ghiaccio; la reazione è abbastanza energica ma l' idrocarburo non si discioglie, anzi si deve aver cura che l' acido sia ben raffreddato e che non abbia densità superiore a quella indicata, poichè in caso diverso una parte della propilisopropilbenzina si scioglie con formazione del dinitroderivato. Il prodotto della reazione si versa in acqua, si lava l' olio con carbonato sodico e si distilla con vapore: resta nel pallone una piccola quantità di resina e passa un olio giallo, più pesante dell' acqua, che non si può sottoporre a distillazione perchè si decompone.

Disseccato nel vuoto in presenza di acido solforico fu analizzato; i risultati dell' analisi conducono alla formola di un mononitroderivato.

Gr. 0,3437 di sostanza diedero 21 cc. di azoto ($T = 21^0$ $H_0 = 737,5$ mm.) o gr. 0,0233965; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}NO_2$
Azoto	6,80	6,76

Non potrei però asserire che il liquido analizzato non sia un miscuglio di isomeri, tanto più che per riduzione di esso ebbi due basi, una sola delle quali potei analizzare sotto forma di acetilderivato.

Invero, la riduzione con solfidrato ammonico fatta in due tempi successivi mi condusse alla separazione di due prodotti diversi. Sciolsi il nitroderivato in soluzione alcoolica di solfidrato ammonico, lasciai il liquido due giorni in luogo tiepido, lo feci bollire per decomporre l'eccesso di solfidrato ammonico e scacciare buona parte dell' alcool, separai per filtrazione lo zolfo e distillai con vapor d'acqua: passò un liquido giallo che nell'acido cloridrico si sciolse solo in parte formandosi un cloridrato poco solubile nel liquido fortemente acido ma molto nell' acqua. La base messa in libertà da cotesto cloridrato fu distillata con vapor d' acqua ma restò sempre colorata in giallo.

La porzione non ridotta, che era la più abbondante, fu scaldata in tubi chiusi per 5 ore a 130° con soluzione alcoolica di solfidrato ammonico, ed allora la riduzione fu completa, la base avea apparenza più pura, era incolora e passò alla distillazione a 260-265°,

mentre quella ottenuta per riduzione a freddo distillò tra 240 e 260°.

I due liquidi furono separatamente trattati con egual peso di anidride acetica riscaldando qualche minuto in palloncino, indi si aggiunse acqua e si lavò l'olio pesante con acido cloridrico diluito: l'acetilderivato ottenuto dalla porzione bollente a 260-265° si solidificò prontamente in seno al liquido acquoso e fu cristallizzato da un miscuglio di acqua ed alcool, dal quale si depositò in lunghi aghi sottili fusibili a 70-71°.

Gr. 0,2609 di sostanza diedero gr. 0,7308 di anidride carbonica e gr. 0,2304 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_3H_7)_2}{NH \cdot C_2H_3O}$
Carbonio	76,39	76,71
Idrogeno	9,81	9,58

L' acetilderivato della porzione bollente a 240-260° si solidificò solo dopo averlo distillato (passò tra 320 e 330°); lo spremetti fra carte per allontanare un po' di olio che lo inquinava e lo cristallizzai dall' acqua alcoolica: si depositò in laminette sottili con splendore madreperlaceo, fusibili a 87-88°, ma non ne ebbi in tale quantità da poterlo analizzare.

Si deve dunque concludere che la nitropopilisopropilbenzina dà per riduzione due basi diverse, l'una, in maggiore quantità, bolle verso 260-265° e dà un acetilderivato fusibile a 70-71°; l' altra, in minor quantità, non l'ho avuta allo stato puro, bolle però tra 240 e 260° e dà un acetilderivato fusibile a 87-88°. Se quest' ultima base della quale non si conosce la composizione è realmente una propilisopropilfenilamina, il nitroderivato sopradescritto sarà un miscuglio di due isomeri.

III. — Dinitropropilisopropilbenzina.

Si fa gocciolare l' idrocarburo in sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,51 raffreddato con ghiaccio; la reazione è energica e l' idrocarburo si scioglie completamente. Si versa in ghiaccio pesto, si lava l'olio con acqua e poi con carbonato sodico

e si distilla due volte con vapor d' acqua: resta nel pallone un po' di resina e passa col vapore un olio giallo più pesante dell'acqua, che si dissecca nel vuoto in presenza di acido solforico.

Alla distillazione si decompone; in miscuglio di ghiaccio e sale diventa sciropposo ma non si solidifica. L' analisi conduce alla formola di un dinitroderivato.

Gr. 0,3584 di sostanza diedero 36,5 cc. di azoto ($T=21^0$ $H_0=733,52$) o gr. 0,0404413; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$
Azoto	11,28	11,11

Il dinitroderivato della dipropilbenzina è solido e si fonde a 65^0 (1).

IV. — Monobromopropilisopropilbenzina.

Si sciolgono gr. 5 di iodio in gr. 50 di propilisopropilbenzina, si raffredda accuratamente con un miscuglio di ghiaccio e sale, si aggiungono goccia a goccia gr. 53 di bromo e si abbandona il tutto per qualche ora alla temperatura ordinaria; indi si lava con soluzione di carbonato sodico, si distilla il liquido oleoso con vapor d'acqua che lo trasporta completamente, si dissecca su cloruro di calcio e si distilla frazionatamente: in principio si ha leggero sviluppo di acido bromidrico che però cessa tosto, e dopo alcune distillazioni la maggior parte del liquido (gr. 41) passa alla temperatura non corretta di 260-265^0.

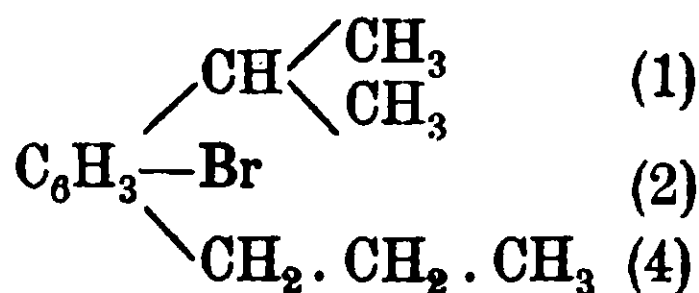
Gr. 0,3574 di sostanza diedero gr. 0,2807 di bromuro d' argento; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}Br$
Bromo	33,52	33,20

La monobromopropilisopropilbenzina è un liquido senza colore, più pesante dell'acqua, bollente alla temperatura corretta di 265^0

(1) H. Körner. Annalen. 216, 226.

(colonna nel vapore) alla pressione ridotta a zero di 738,6 mm. La sua costituzione è rappresentata dalla formola:

$$C_6H_3\begin{cases} CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} & (1) \\ Br & (2) \\ CH_2 . CH_2 . CH_3 & (4)\end{cases}$$

poichè, tra gli altri prodotti di ossidazione, dà anche acido metabromocuminico.

Ossidazione della bromopropilisopropilbenzina.

L'ossidazione l' ho fatta in apparecchio a ricadere con un miscuglio a volumi uguali di acido nitrico commerciale ($D = 1,38$) e acqua, adoperando ogni volta 50 cc. di questo miscuglio e gr. 2 del bromoderivato. La reazione comincia più o meno prontamente e notai anzi che la maggiore o minore prontezza colla quale si manifesta è in stretta relazione colla natura del recipiente ove si opera: con alcuni palloni principiava dopo un' ora di ebollizione, con altri dopo un tempo più lungo. In alcuni casi sospesi l' ossidazione dopo 10 ore, in altri la protrassi sino a 20 o 25, poichè si ottengono prodotti diversi secondo che l' azione dell' agente ossidante è più o meno prolungata. Finita l' operazione aggiungevo acqua, raccoglievo e lavavo con acqua la sostanza più o meno pastosa gettando via il liquido acquoso, la trattavo con soluzione di carbonato sodico nella quale restava sempre dell' olio indisciolto, acidificavo con acido cloridrico, distillavo con vapor d' acqua il precipitato ottenuto ed esaminavo nel modo che sarà ora esposto quel che il vapore trasportava e quel che restava nel pallone. In quanto all' olio insolubile nel carbonato sodico lo sottoponevo a ulteriore ossidazione per 20 ore.

I prodotti di ossidazione della bromopropilisopropilbenzina con acido nitrico sono quattro:

1° Un acido fusibile a 108-109° della formola $C_{10}H_{11}BrO_2$, forse acido metabromoparapropilbenzoico.

2° Acido ortobromoparapropilbenzoico fusibile a 130-130,°5.

3° Acido metabromocuminico fusibile a 151°.

4° Acido bromotereftalico.

Se l'azione dell'acido nitrico si fa durare solo dieci ore, si formano esclusivamente i primi due acidi, cioè quelli fusibili a 108-109^0 e a 130-130,^{0}5: nel pallone nel quale si fa la distillazione con vapor d'acqua resta nessuna sostanza indisciolta o piccola quantità di resina, e il liquido acquoso, svaporato, non lascia residuo o ne lascia appena traccio.

Se poi l'ossidazione si prolunga 20-25 ore, si ottengono acido metabromocuminico che passa col vapor d'acqua, acido bromotereftalico che resta nel pallone, e piccola quantita degli acidi fondenti a 108-109 e a 130-130,^{0}5. Dunque sin da ora si può concludere che l'acido fusibile a 108-109^0 e l'acido ortobromoparapropilbenzoico sono i prodotti dell'ossidazione moderata della bromopropilisopropilbenzina, e gli acidi metabromocuminico e bromotereftalico sono invece i prodotti di un'ossidazione più avanzata.

Ossidazione per 10 ore. — La separazione dei due acidi che si formano nella reazione è molto penosa, poichè il loro comportamento verso i solventi è quasi identico, e, d'altra parte, disponendo di quantità relativamente piccole di sostanza (ebbi in totale poco più di un grammo del 108-109^0) non potei nemmeno tentare la separazione per mezzo dei sali o di altro metodo indiretto; sicchè il processo da me seguito consiste in una lunga serie (certo molto più di un centinajo) di cristallizzazioni alternate dagli eteri del petrolio e dall' acqua alcoolica. Invero, nelle porzioni di eteri di petrolio bollenti fra 50 e 80^0 (che furon quelle da me sempre adoperate) l'acido fusibile 130-130^0,5 è pochissimo solubile a freddo se è puro, si scioglie dippiù, ma meno del 108-109^0, se è con questo mescolato. Nell'acqua alcoolica (1 volume di alcool e 2 di acqua) la solubilità è presso a poco la stessa, cioè pochissimo a freddo e notevole a caldo.

Ciò premesso ecco il modo nel quale operavo. Cristallizzavo dagli eteri di petrolio il prodotto grezzo passato alla distillazione col vapore in modo a farne tre o quattro porzioni, delle quali le prime si fondevano generalmente fra 114 e 119^0 e le ultime fra 110 e 114^0, e cristallizzavo poscia ciascuna di esse dal miscuglio di acqua e alcool sopra cennato e poi nuovamente da eteri del petrolio: così facendo e ripeteudo le cristallizzazioni, il punto di fusione delle parti meno solubili negli eteri di petrolio s'innalzava

di alcuni gradi arrivando sin verso 125°, e quello delle parti più solubili si abbassava sino a 109-112°. Allora trattavo le porzioni fondenti verso 125° ripetutamente con eteri del petrolio in quantità insufficiente alla completa dissoluzione, con che il punto di fusione della parte indisciolta s' innalzava, ed alternavo questi trattamenti con cristallizzazioni dallo stesso solvente riunendo alle porzioni fondenti a temperatura più bassa quel che si ricavava dalle acque madri. Consideravo la sostanza come pura, quando il punto di fusione della parte depositatasi e di quella restata disciolta era 130-130,°5.

La purificazione delle porzioni fondenti al disotto di 112° è più lunga o anche meno sicura. Le agitavo lestamente a freddo con porzioni molto volatili (bollenti fra 30 e 40°) di eteri di petrolio in modo ad avere soluzione incompleta: la parte indisciolta conteneva in quantità maggiore l' acido fusibile a 130°, e su di essa ripetevo ancora una o diverse volte il trattamento, o la cristallizzavo da eteri di petrolio (50-80) a seconda dei casi. Poi cristallizzavo dall' acqua alcoolica le parti disciolte dagli eteri di petrolio, e con ciò il loro punto di fusione si abbassava sempre più perchè un po' della sostanza fusibile a 130°, la quale oramai si trovava solo in tenue quantità mescolata col prodotto principale, restava sciolta nelle acque madri e potevo ricavarla scacciando dal liquido una parte dell'alcool. Consideravo l'acido come puro, quando tanto la parte depositatasi dall'acqua alcoolica quanto la porzioncina ricavata dalle acque madri si fondevano a 108-109°, e quando al microscopio si vedevano solo lamine romboidali e non gli aghi dell'acido ortobromopropilbenzoico.

Ossidazione per 20-25 ore. — 1° *Parte volatile con vapor d'acqua.* — Si cristallizza alcune volte dagli eteri di petrolio, nei quali si scioglie poco, e dall'acqua alcoolica; così si separano le parti più solubili, fondenti al disotto di 120° che sono miscugli di piccole quantità di acidi fusibili a 108 e 130° e si arriva ad ottenere acido metabromocuminico che si fonde a 151° (1).

Gr. 0,2891 di sostanza diedero gr. 0,5268 di anidride carbonica e gr. 0,1256 di acqua: cioè su cento parti:

(1) Come sarà detto in altra memoria (V. questo fascicolo p. 29) questo è il vero punto di fusione dell'acido metabromocuminico.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}BrO_2$
Carbonio	49,69	49,38
Idrogeno	4,83	4,52

Ridotto con amalgama di sodio diede acido cuminico fondentesi a 117^0 il quale, nitrato, fornì acido nitrocuminico fusibile a 158-159^0.

Per vie meglio caratterizzare l'acido metabromocuminico, ne nitrai una piccola quantità con acido nitrico della densità 1,50, e constatai la formazione dell'acido bromonitrocuminico pochissimo solubile nella benzina, fusibile 238^0, che sarà descritto in una successiva memoria (V. questo fascicolo, p. 37).

2° *Parte non volatile col vapor d'acqua.* — È acido bromotereftalico in parte sospeso nel liquido e in parte disciolto: lo cristallizzai dall'acqua bollente e lo identificai per mezzo del suo punto di fusione e di quello dell'etere metilico.

Acido ortobromoparapropilbenzoico.

Cristallizzato dagli eteri di petrolio nei quali, quando è puro, è poco solubile anche a caldo, si presenta in lunghi aghi fusibili, come ho già detto, a 130-130,^{0}5.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,3458 di sostanza diedero gr. 0,6214 di anidride carbonica e gr. 0,1514 di acqua;

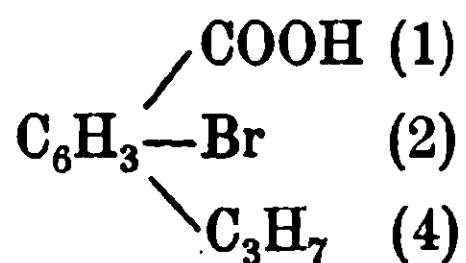
II. gr. 0,2161 di sostanza diedero gr. 0,1672 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	caloolato per $C_{10}H_{11}BrO_2$
Carbonio	49,01	—	49,38
Idrogeno	4,86	—	4,52
Bromo	—	32,89	32,92

Sciolto nell'acqua ed alcune gocce di soluzione d'idrato sodico e trattato con amalgama di sodio, dà acido parapropilbenzoico fusibile a 139,5-140^0; è perciò che lo considero come un bromoderi-

vato di questo acido. Che il bromo vi si trovi nella posizione indicata dalla formola:

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ Br & (2) \\ C_3H_7 & (4) \end{cases}$$

risulta dal fatto che la bromopropilisopropilbenzina dalla quale deriva, dà anche per ossidazione acido metabromocuminico.

Acido metabromoparapropilbenzoico.

E insolubile nell'acqua, solubile negli altri solventi ordinari; da un miscuglio caldo di un volume di alcool con due di acqua si deposita sotto forma di una polvere cristallina costituita da lamine romboidali microscopiche; se però la soluzione è molto concentrata comincia a depositarsi oleoso. Si fonde a 108-109°.

Gr. 0,3110 di sostanza diedero gr. 0,5661 di anidride carbonica e gr. 0,1392 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}BrO_2$
Carbonio	49,64	49,38
Idrogeno	4,97	4,52

Per mancanza di sostanza non potei fare una determinazione di bromo.

Ridotto con amalgama di sodio fornì acido parapropilbenzoico fondente a 139,5-140°, che identificai nitrandolo con acido nitrico a 1,52: ebbi il nitroacido che si fuse nell'acqua bollente prima di sciogliersi, si separò in aghetti incolori abbrunentesi alla luce, fusibili a 111° (Körner e Widman dànno 113° come punto di fusione). Però dalla riduzione del bromoacido con amalgama di sodio, oltre all'acido parapropilbenzoico, ebbi una porzioncina fondente pochi gradi al disopra di 100°.

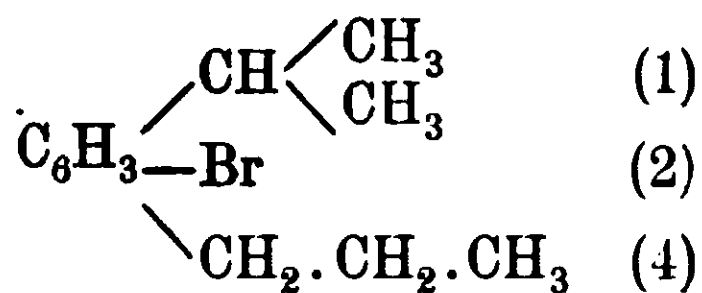
Bollito con acido nitrico della densità 1,29 il bromoacido si ossidò: il prodotto della reazione trattato a caldo con benzina cedette a questa un po' di composti contenenti bromo e azoto, e cristallizzato poscia dall' acqua bollente diede una porzioncina fusibile tra 235 e 245° contenente anch'essa bromo e azoto, mentre

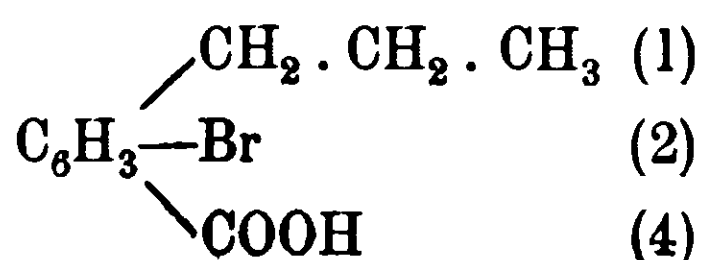
concentrando le acque madri si separò acido bromotereftalico che si fuse a 291-292^0 e fornì l'etere metilico fusibile a 52^0.

Da questi fatti parmi debba conchiudersi che il bromoacido fondente a 108-109^0 sia un derivato dell' acido parapropilbenzoico malgrado che nella sua riduzione abbia ottenuto anche, come ho detto, piccola quantità di sostanza fusibile attorno a 100^0, la quale potrebbe però essere acido parapropilbenzoico impuro; che inoltre il bromo debba trovarsi nel nucleo e non nella catena laterale, perchè per ossidazione non si ha acido tereftalico, bensì bromotereftalico. E poichè il corpo già descritto fusibile a 130-130,^{0}5 è l'acido ortobromoparapropilbenzoico, ne risulta che l' isomero fondente a 108-109^0 dovrebbe essere acido metabromoparapropilbenzoico.

Questa conclusione però *merita conferma*, tanto più che se nel primo periodo dell'ossidazione della bromopropilisopropilbenzina si formano acidi orto- e metabromopropilbenzoici, non si arriva a comprendere da quale corpo derivi l'acido metabromocuminico che si ottiene soltanto per ossidazione più prolungata e che è isomero dei primi. La mancanza di materiale m' impedì di chiarire la questione.

Finalmente fa d'uopo appena notare che se la sostanza fusibile a 108-109^0 fosse realmente acido metabromopropilbenzoico, la bromopropilisopropilbenzina dovrebbe essere un miscuglio di due isomeri contenenti l' uno il bromo in posizione orto e l' altro in posizione meta rispetto all' isopropile; poichè parmi che non si possa fare l'ipotesi tutt'altro che verosimile, perchè contro tutte le analogie, che in una parte della bromopropilisopropilbenzina della formola :

$$C_6H_3\begin{cases} CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. & (1) \\ Br & (2) \\ CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \end{cases}$$

per il fatto dell' ossidazione del propile normale, l' isopropile si trasformi in propile, producendosi l'acido metabromopropilbenzoico:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 & (1) \\ Br & (2) \\ COOH & (4) \end{cases}$$

V. — Dibromopropilisopropilbenzina.

Feci gocciolare gr. 10 di bromo in gr. 5 di propilisopropilbenzina raffreddata con ghiaccio e tenente in soluzione gr. 0,5 di iodio, lavai con soluzione di carbonato sodico e con acqua e distillai con vapor d'acqua, il quale trasportò la sostanza lentamente ma completamente. Il liquido raccolto fu asciugato nel vuoto in presenza di acido solforico e analizzato.

Gr. 0,3817 di sostanza diedero gr. 0,4450 di bromuro d'argento; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}Br_2$
Bromo	49,59	50,00

È un liquido senza colore, più pesante dell'acqua. Alla distillazione si decompone; in un miscuglio di ghiaccio e sale non si solidifica.

Il derivato corrispondente della dipropilbenzina si fonde a 48^0 (Körner, l. c.).

Provai ad ossidarne la piccola quantità della quale potevo disporre con acido nitrico diluito con mezzo volume d'acqua e in presenza di urea poichè si formano facilmente nitroderivati; l'ossidazione va lentissimamente. Arrivai a separare diverse sostanze ben cristallizzate che non potei caratterizzare per mancanza di materiale, e tra queste era un acido contenente bromo, fusibile a 308^0: è probabile che sia l'acido paradibromotereftalico (p.f. 316^0).

VI. — Dinitbodibromopropilisopropilbenzina.

Si fa gocciolare la dibromopropilisopropilbenzina in eccesso di acido nitrico a 1,51 raffreddato con acqua, la soluzione si versa in capsula e si abbandona a sè stessa per alcuni giorni. Poco a poco va separandosi una massa cristallina impregnata d'olio, la si lava con acqua, si spreme tra carte e si cristallizza dalle porzioni molto volatili degli eteri di petrolio.

Gr. 0,2706 di sostanza diedero 15,5 cc. di azoto ($T=10^0$ $H_0=737,17$) o gr. 0,0180794; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}HBr_2(NO_2)_2$
Azoto	6,68	6,82

La dinitrodibromopropilisopropilbenzina è molto solubile nella benzina, cloroformio, solfuro di carbonio, etere, abbastanza nell'alcool, meno negli eteri di petrolio dai quali si deposita in aghetti sottili, lanosi, incolori o giallastri, raggruppati attorno a un punto. Si fonde a 124-125°. Il derivato corrispondente della dipropilbenzina che descriverò in una successiva memoria (V. questo fascicolo, p. 24) si fonde a 145°.

La parte liquida formatasi nella nitrazione estratta dalle carte per mezzo di etere, fu distillata con vapor d'acqua, ma dall'analisi risultò che non era un composto definito.

VII. — Solfoacidi della propilisopropilbenzina.

Si aggiungono poco a poco gr. 50 di propilisopropilbenzina ad un miscuglio di gr. 75 di acido solforico ordinario e gr. 75 di quello fumante; l'idrocarburo va mano mano sciogliendosi. Alla fine si scalda breve tempo a bagno maria per completare la reazione, si lascia raffreddare e si diluisce con mezzo volume d'acqua, con che si separa un olio il quale va a raccogliersi alla superficie del liquido e non tarda a rapprendersi in massa solida cristallizzata; si scioglie questa in acqua dopo aver decantato l'acido solforico sottostante e si neutralizza a bagno maria con carbonato di piombo. Se ora si concentra la soluzione, le prime porzioni del sale si depositano cristallizzate le successive però sotto forma di liquido vischioso, e si riottengono in questo stato sciogliendole in acqua calda e lasciando raffreddare. Invece, decomponendo la soluzione piombica con idrogeno solforato, scacciando l'eccesso di questo con l'ebollizione, saturando il liquido con carbonato di magnesio e cristallizzando due o tre volte dall'acqua bollente il prodotto ottenuto, si arriva facilmente a separare due sali di magnesio, l'uno, in maggiore quantità, poco solubile a freddo, corrisponde ad un acido che chiamo α-propilisopropilbenzolsulfonico e che è il prodotto principale della reazione; l'altro, in minor quantità, molto solubile, resta nelle acque madri ed è il sale corrispondente ad un acido β-propilisopropilbenzolsulfonico.

Acido α-propilisopropilbenzolsulfonico.

Il sale di magnesio ottenuto come sopra è detto si decompone con piccolo eccesso di soluzione d'idrato baritico puro, si precipita tutto il bario con acido solforico anch' esso in leggero eccesso, si satura con carbonato di piombo e si decompone con idrogeno solforato. Concentrando il liquido a bagno maria sino a consistenza sciropposa e mettendo il residuo nel vuoto in presenza di acido solforico, l' acido α-propilisopropilbenzolsulfonico si rapprende in una massa bianca, cristallina, radiata, deliquescente, solubile nell'alcool, etere e benzina. Si fonde a 74^0 e dopo risolidificazione si fonde nuovamente alla stessa temperatura.

Il *sale di sodio* fu preparato decomponendo un peso conosciuto di sale di piombo con idrogeno solforato, facendo bollire per scacciare l'eccesso di quest'ultimo ed aggiungendo la quantità calcolata di carbonato sodico: concentrando la soluzione sino a piccolo volume, si separa per raffreddamento il sale sodico in larghe lamine.

È molto solubile nell'acqua e contiene quattro molecole d'acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,5297 del sale perdettero a 130^0 gr. 0,1137 di acqua;
II. gr. 0,3641 del sale diedero gr. 0,0755 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{12}H_{17}SO_3Na + 4H_2O$
Acqua	21,46	—	21,42
Sodio	—	6,70	6,84

Il *sale di piombo*, ottenuto nel modo anzidescritto, si deposita dall'acqua bollente in aghetti raggruppati a pennacchio o in aggregati mammellonari e contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde facilmente; il sale secco la riassorbe per esposizione all' aria. 100 parti d' acqua sciolgono a 22^0 1,85 del sale cristallizzato.

I. 0,5570 di sale perdettero a 130^0 gr. 0,0170 di acqua e diedero gr. 0,2352 di solfato di piombo;
II. gr. 2,5330 di sale perdettero a 130^0 gr. 0,0742 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Pb + H_2O$
Acqua	3,05	2,92	2,54
Piombo	28,83	—	29,27

Il *sale di bario*, dall'acido e carbonato baritico, si deposita dall'acqua bollente in aghetti sottili raggruppati. 100 parti di acqua sciolgono a 22° 2,35 di sale. Contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,4126 del sale perdettero a 130° gr. 0,0101 di acqua e diedero gr. 0,1490 di solfato di bario; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + H_2O$
Acqua	2,44	2,82
Bario	21,23	21,50

Il *sale di magnesio*, ottenuto nel modo anzidetto, si separa dalla sua soluzione acquosa in lamine allungate, con splendore madreperlaceo, contenenti sette molecole di acqua; se la soluzione è piuttosto diluita i cristalli prendono l'aspetto di prismi tabulari. Si scioglie poco nell'acqua fredda e abbastanza nella bollente. 100 parti d'acqua a 22° sciolgono 1,04 del sale cristallizzato.

I. gr. 0,4139 di sale perdettero a 130° gr. 0,0809 di acqua;
II. gr. 0,5387 di sale perdettero a 130° gr. 0,1053 di acqua;
III. gr. 0,5532 di sale diedero gr. 0,1008 di solfato di magnesio;
IV. gr. 0,5419 di sale perdettero a 130° gr. 0,1069 di acqua e diedero gr. 0,0995 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 7H_2O$
Acqua	19,54	19,54	—	19,72	19,93
Magnesio	—	—	3,63	3,65	3,79

Il *sale di zinco* fu preparato dall'acido e carbonato di zinco; dalla soluzione acquosa si deposita in lamine allungate, dotate di lucentezza vetrosa, molto simili nell'aspetto a quelle del sale di magnesio. 100 parti di acqua sciolgono a 22° 2,05 di sale. Contiene otto molecole d'acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,7585 del sale perdettero a 120° gr. 0,1561 di acqua;

II. gr. 0,4513 di sale diedero gr. 0,0650 di solfuro di zinco.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Zn + 8H_2O$
Acqua	20,58	—	20,83
Zinco	—	9,63	9,41

Il *cloruro acido* si prepara facendo reagire il sale sodico secco colla quantità calcolata di percloruro di fosforo, prima alla temperatura ordinaria e poi per alcuni minuti a bagno maria, trattando con acqua e asportando con etere l'olio pesante indisciolto; per lo svaporamento del solvente resta il cloruro come liquido giallastro che dopo 24 ore di permanenza nel vuoto secco non si solidificò.

L' *amide* si ottiene per l'azione dell'ammoniaca gassosa sulla soluzione eterea del cloruro; si separa il cloruro ammonico per filtrazione, si abbandona il liquido all'evaporazione spontanea e si cristallizza il residuo solido dagli eteri di petrolio.

Gr. 0,3330 di sostanza diedero 19,5 cc. di azoto ($T = 20^0$ $H_0 = 732,61$) o gr. 0,02167455; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}SO_2 . NH_2$
Azoto	6,50	6,45

È insolubile nell' acqua fredda, poco solubile nella bollente, molto nell'alcool, etere, cloroformio e benzina; si scioglie facilmente anche a freddo nel solfuro di carbonio dal quale si deposita in aghi; negli eteri di petrolio si scioglie pochissimo a freddo e abbastanza a caldo, e pel raffreddamento della soluzione si separa in lunghi aghi. Si fonde a 93-94^0 ed una volta risolidificata si fonde poi a temperatura più bassa (verso 79-80^0).

L'*anilide* fu ottenuta per l'azione del cloruro su eccesso di anilina. La reazione avviene a freddo; si scalda sino all' ebollizione, si tratta con acqua e acido cloridrico, si scioglie la sostanza solida in benzina e si aggiungono eteri di petrolio: si separano prima dei fiocchi colorati, poscia dei prismetti fusibili tra 192 e 202^0 solubili in ammoniaca e carbonato sodico che non esaminai, e poi degli aggregati mammellonari che costituiscono l' anilide e

che purificai sciogliendo in benzina e precipitando con eteri di petrolio.

Gr. 0,3004 di sostanza diedero 11,5 cc. di azoto (T=20° H_0=737,5) o gr. 0,01286902; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}SO_2 . NHC_6H_5$
Azoto	4,28	4,41

È insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio; si scioglie nell' alcool, cloroformio, solfuro di carbonio e benzina. Si fonde a 107-109°.

Acido β-propilisopilbenzolsulfonico.

Il *sale di magnesio* più solubile del quale è parola a p. 17 si riprende con un po' d'acqua fredda e si filtra dalla piccola quantità dell' α-sale che resta indisciolto; si svapora la soluzione e si ripete lo stesso trattamento sino a che si giudica di avere allontanato tutto il sale dell' α-acido. La sua soluzione concentrata e calda si rapprende pel raffreddamento in massa cristallina radiata, che contiene sei molecole d'acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,5770 del sale perdettero a 150° (temperatura alla quale però accenna a decomposizione) gr. 0,1010 di acqua e diedero grammi 0,1073 di solfato di magnesio; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 6H_2O$
Acqua	17,50	17,58
Magnesio	3,72	3,90

Per ottenere l'*amide* trasformai il sale di magnesio in sale sodico, riscaldai questo pochi minuti a bagno maria colla quantità necessaria di percloruro di fosforo, trattai con acqua e scaldai il cloruro in tubo chiuso a 120° per 6 ore con soluzione acquosa concentrata di ammoniaca. Il prodotto oleoso, pesante della reazione si solidificò poco dopo uscito dal tubo e fu cristallizzato dal solfuro di carbonio.

È insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nella bollente; si scioglie molto nell'alcool, etere, cloroformio e benzina, quasi niente

negli eteri di petrolio a freddo e pochissimo a caldo ; nel solfuro di carbonio è poco solubile a freddo e molto a caldo, e dalla soluzione in esso si separa in laminette a splendore madreperlaceo che sembrano ortogonali (quelle da me esaminate erano lacerate) fusibili a 100-101°.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Sulla paradipropilbenzina;

di M. FILETI.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Da ricorche colle quali mi trovo occupato fui condotto ad esaminare alcuni derivati della p-dipropilbenzina ohe non furono descritti da H. Körner, l'unico chimico che abbia studiato piuttosto diffusamente questo idrocarburo. Io preparai un bromonitroderivato e taluni sali dei solfoacidi, ed è la grande analogia che trovai fra questi ultimi e i corrispondenti derivati della p-propilisopropilbenzina che mi spinge a pubblicare questa breve nota.

La p-dipropilbenzina necessaria alle mie esperienze la preparai per l'azione del sodio sopra un miscuglio di parabromopropilbenzina e bromuro di propile in soluzione eterea; le proporzioni e quantità dei corpi che si mettono a reagire, la maniera di operare e le precauzioni da usare sono le stesse di quelle che indicai per la preparazione della propilisopropilbenzina (V. questo fascicolo, p. 4) e quindi faccio a meno di ritornarvi sopra; identico è pure l' andamento della reazione. Voglio solo aggiungere che spesso operai, e con vantaggio, su quantità doppie di sostanze, impiegando cioè in ogni operazione 50 grammi invece di 25 di bromopropilbenzina.

Si ottiene con questo metodo circa il 60 $^0/_0$ della quantità teorica di dipropilbenzina bollente fra 220 e 225°, la massima parte a 220-222° (colonna nel vapore), e quindi il rendimento è di molto superiore a quello avuto da H. Körner (1) facendo agire il sodio

(1) Annalen 1882, 216, 223.

sopra un miscuglio di bromuro di propile e dibromobenzina in presenza di benzina, poichè questi ottenne appena il 10 % di prodotto; ed è più che doppio di quello che ebbero Remsen e Keiser (1) operando nel modo indicato da Körner.

La dipropilbenzina da me preparata bolle alla temperatura corretta di 220-221° (colonna nel vapore) alla pressione ridotta a zero di 745,45 mm.; questa determinazione l'ho fatta comparativamente a quella del punto di ebollizione della propilisopropilbenzina, alla stessa pressione e servendomi dello stesso termometro e dello stesso recipiente a distillazione, e per quest'ultimo idrocarburo ho trovato (come già dissi a p. 5) 213,5-215°,5.

Körner dà come temperatura di ebollizione della dipropilbenzina 218-220°, Remsen e Keiser 224°.

Ossidazione della dipropilbenzina. — Ossidando la dipropilbenzina con un miscuglio di 1 vol. di acido nitrico ($D = 1,3$) e 3 vol. di acqua Körner ottenne acido parapropilbenzoico. Io ripetei l' esperienza mettendomi nelle medesime condizioni dell'ossidazione della propilisopropilbenzina (V. questo fascicolo, p. 5) cioè facendo bollire per dieci ore in apparecchio a ricadere due grammi d'idrocarburo (ne ossidai sei in totale) con 50 cc. di un miscuglio fatto a volumi uguali di acido nitrico commerciale e acqua. La reazione comincia prontamente. Si tratta poi la massa pastosa con carbonato sodico per separare le sostanze in esso insolubili e si distilla con vapor d'acqua il precipitato che l'acido cloridrico produce nel liquido alcalino; si separa così una porzione volatile da una non volatile col vapore: la prima, cristallizzata da un miscuglio di un volume di alcool con due di acqua, è acido parapropilbenzoico fusibile a 139,5-140°. La seconda fu bollita ripetutamente con benzina che lasciò un residuo indisciolto: questo aveva tutti i caratteri dell'acido tereftalico e fu identificato preparandone l'etere metilico che si fuse a 139-140°, e dalle acque madri di cristallizzazione del quale ebbi una porzioncina fondente a 79° che non potei esaminare.

La parte solubile nella benzina, purificata per cristallizzazioni successive dall'alcool diluito e dall' acqua bollente, si presentò in aghi lunghi e sottili, giallastri, contenenti azoto e fusibili a 172°

(1) Am. Chem. J. 1883, 5, 162.

senza annerirsi, ma svolgendo vapori nitrosi che constatai direttamente colla carta d'amido iodurata.

Nelle condizioni nelle quali operai si formano dunque, nell'ossidazione della dipropilbenzina con acido nitrico, acidi propilbenzoico e tereftalico, un acido azotato fondente a 172°, e probabilmente piccola quantità di un altro acido di cui la sostanza fusibile a 79° da me accennata sarà l'etere metilico. Nelle medesime condizioni la propilisopropilbenzina non dà che acidi propilbenzoico e tereftalico e niente o appena tracce trascurabili di sostanze azotate.

Dinitrodibromodipropilbenzina. — Preparai il dibromoderivato già descritto da Körner facendo gocciolare gr. 6 di bromo su gr. 2 di idrocarburo tenente in soluzione gr. 0,2 di iodio e raffreddato con ghiaccio e sale; durante la reazione si va separando il composto allo stato solido, ma si fonde nuovamente quando si tira fuori dal miscuglio frigorifero; si lava con acqua e idrato sodico e, dopo solidificazione, si cristallizza da alcool diluito. Si fonde a 48°.

Si scioglie il dibromoderivato in eccesso di acido nitrico a 1,52 immergendo di tanto in tanto il recipiente in un po' d'acqua tiepida, si versa in acqua e si cristallizza dagli eteri del petrolio la sostanza solida fioccosa che si separa.

Gr. 0,6445 di sostanza diedero 39,5 cc. di azoto ($T=22^0$ $H_0=735,50$) o gr. 0,0436532; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}Br_2(NO_2)_2$
Azoto	6,77	6,82

Dagli eteri di petrolio si deposita in prismi clinoedrici incolori o appena giallastri. Si scioglie bene nella benzina, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio, discretamente nell'etere, poco nell'alcool freddo, anche poco negli eteri di petrolio a freddo, meglio a caldo. Si fonde a 145°.

L'isomero dalla propilisopropilbenzina si fonde a 124-125°.

Solfoacidi della dipropilbenzina. — Körner (l. c.) ottenne un solo solfoacido per l'azione dell'acido solforico sulla dipropilbenzina. Io ne ebbi invece due, l'uno in maggiore quantità, identico con quello di Körner e che indico con α, l'altro β si forma in minor quantità e dà sali molto più solubili.

Il trattamento della dipropilbenzina con acido solforico lo feci nelle stesse condizioni descritte a proposito della propilisopropilbenzina (V. questo fascicolo, p. 17) colla sola differenza che, invece di isolare il prodotto della reazione dall'eccesso di acido solforico profittando della sua insolubilità nell'acido solforico diluito, aggiunsi direttamente molta acqua e saturai a bagno maria con carbonato di piombo. Per ripetute cristallizzazioni separai facilmente il sale di piombo meno solubile dall'altro corrispondente al β-acido e che resta nelle ultime acque madri.

Acido α-dipropilbenzolsulfonico. — Körner preparò di quest'acido i sali di piombo, bario, calcio e sodio.

Il *sale di bario* l'ottenni decomponendo la soluzione del sale di piombo con idrogeno solforato, facendo bollire il liquido e saturandolo con carbonato di bario. Si deposita in aghi raggruppati, contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde a 150° e riassorbe completamente e rapidamente per esposizione all'aria. 100 parti di acqua sciolgono a 22° 1,28 del sale cristallizzato.

Gr. 0,4896 di sale perdettero a 150-160° gr. 0,0130 di acqua e diedero gr. 0,1786 di solfato baritico; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + H_2O$
Acqua	2,65	2,82
Bario	21,44	21,50

Körner attribuisce al sale di bario solo mezza molecola di acqua di cristallizzazione; forse la sostanza anidra riassorbiva l'acqua durante la pesata. Più difficile è lo spiegare il perchè Remsen e Keiser (1) ritengano che questo sale contenga due molecole d'acqua per le quali la teoria richiede 5,49 %, e loro in tre determinazioni hanno trovato 2,98, 3,25 e 3,78.

Il *sale di magnesio*, dall'acido e carbonato, si deposita dalla sua soluzione in lamine allungate, e i cristalli sono più sviluppati e prendono l'aspetto di prismi tabulari se la soluzione è piuttosto diluita. Si scioglie poco nell'acqua fredda e abbastanza nella

(1) Am. Chem. J. 1883. 5, 163.

bollente e contiene sette molecole d' acqua di cristallizzazione.
Gr. 0,5110 di sale perdettero a 140^0 gr. 0,1002 di acqua e diedero gr. 0,0944 di solfato di magnesio; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 7H_2O$
Acqua	19,60	19,93
Magnesio	3,69	3,79

Il *sale di zinco*, dall' acido e carbonato di zinco, è in lamine allungate o prismi tabulari simili a quelli del sale di magnesio. Si scioglie bene a caldo, poco a freddo. Contiene otto molecole d'acqua di cristallizzazione.
Gr. 0,6357 di sale perdettero a 120^0 gr. 0,1321 di acqua e diedero gr. 0,0889 di solfuro di zinco; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Zn + 8H_2O$
Acqua	20,78	20,83
Zinco	9,35	9,41

L'*amide*, che è già stata preparata da Remsen e Keiser, la ebbi trasformando il sale di sodio in cloruro e sottoponendo questo in soluzione eterea all' azione dell' ammoniaca secca, ovvero meglio scaldandolo in tubi chiusi per 4 ore a 120^0 con soluzione acquosa concentrata di ammoniaca.

Insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nella bollente, si scioglie bene nell'alcool, etere, cloroformio e benzina; è appena solubile negli eteri di petrolio a freddo e vi si scioglie pochissimo all'ebollizione; il solfuro di carbonio la scioglie discretamente a caldo e pochissimo a freddo, e per raffreddamento si deposita in bei romboedri, ben definiti, dotati di splendore adamantino e di forte potere rifrangente. Si fonde a 103^0 (R. e K. dànno lo stesso punto di fusione) e una volta risolidificatasi si fonde a temperatura più bassa.

Acido β-dipropilbenzolsulfonico.—Di questo, per la piccola quantità della quale disponevo, non potei preparare che l'amide; constatai che i suoi sali sono generalmente molto più solubili di quelli dell'α-isomero.

Il β-sale di piombo rimasto allo stato cristallizzato concentrando le ultime acque madri come è detto a p. 25, fu trasformato col solito metodo in sale di magnesio, questo separato, mediante un po' d'acqua fredda, da una piccola quantità del sale dell' α-acido col quale eventualmente si può trovare mescolato, e la soluzione fu concentrata a piccolo volume, con che si rapprese in massa cristallina. Dal sale di magnesio si ebbe quello di sodio, da questo il cloruro acido che fu scaldato in tubo chiuso per 5 ore a 120^0 con ammoniaca acquosa concentrata.

L'*amide* così ottenuta e cristallizzata dal solfuro di carbonio si presenta in lamine ortogonali a splendore madreperlaceo, ed è *probabilmente* isomorfa con l'amide dell' acido β-propilisopropilbenzolsulfonico fondente a 100-101^0 (V. questo fascicolo p. 21). Si fonde a 106-107^0 e lasciata risolidificare si fonde alla stessa temperatura.

Insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nella bollente, si scioglie bene nell'alcool, etere, cloroformio e benzina, poco nel solfuro di carbonio anche bollente; negli eteri di petrolio è appena solubile anche a caldo.

In principio di questa nota dissi che c'è grande analogia tra i sali dei solfoacidi della dipropil- e della propilisopropilbenzina. Invero i sali dello stesso metallo provenienti dai due α-acidi isomeri hanno presso a poco la stessa solubilità, identico aspetto tanto da non poter distinguere nè ad occhio nudo, nè col microscopio gli uni dagli altri, e contengono le stesse quantità di acqua di cristallizzazione, cioè:

Sali di	sodio	4 molecole
„	piombo	1 „
„	bario	1 „
„	magnesio	7 „
„	zinco	8 „

Probabilmente questi sali saranno isomorfi, e poichè non credo il fatto, se vero, privo di importanza, interesserò qualche cristallografo nello studio di esso.

I sali dei β-solfoacidi dei due idrocarburi isomeri non sono conosciuti, ad eccezione di quello di magnesio dalla propilisopropilbenzina; le amidi corrispondenti, fusibili a 100-101° e 106-107°, sono probabilmente anch'esse isomorfe.

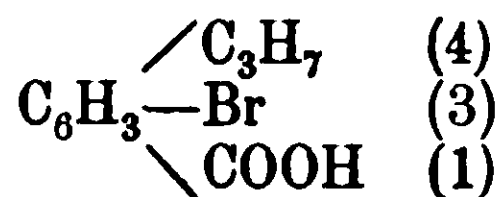
Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Derivati dell' acido cuminico;

di M. FILETI e F. CROSA.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Acido metabromocuminico

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

L'acido metabromocuminico fu ottenuto per la prima volta da Naquet e Luginin (1) facendo agire il bromo sul cuminato d'argento; Gerichten lo preparò in seguito (2) per l'azione del bromo sull'acido cuminico, ma non diede dettagli sul modo di preparazione; noi lo riscontrammo tra i prodotti di ossidazione del bromocimene dal timol con acido nitrico (3) ed ora lo abbiamo preparato direttamente dall'acido cuminico e bromo.

Si mescolano in palloncino gr. 10 di acido cuminico finamente polverizzato con gr. 50 di bromo: l'acido si scioglie nel bromo che si trova in eccesso, si sviluppa lentamente acido bromidrico, e l'acido bromocuminico che si forma si va depositando mano mano in grossi cristalli; dopo 48 ore si versa il prodotto in capsula, si scaccia l'eccesso di bromo per mezzo di una corrente d'aria, si lava con molta acqua e si cristallizza diverse volte da un miscuglio bollente di due volumi di alcool e uno d'acqua.

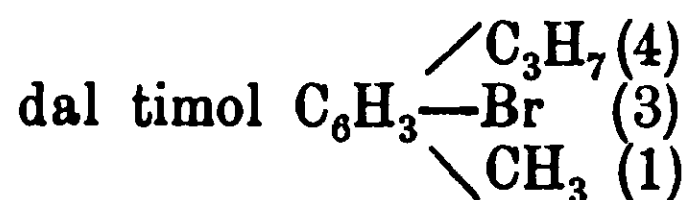
Gr. 0,4931 di sostanza diedero gr. 0,3813 di bromuro d'argento; cioè su cento parti:

(1) Comptes rendus, 1866, LXII, 1031.
(2) Berichte 1878, XI, 1719.
(3) Gazz. chim. 1886, XVI, 296.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}BrO_2$
Bromo	32,89	32,92

L'acido metabromocuminico è insolubile nell'acqua, poco, solubile negli eteri di petrolio, solubilissimo nell' alcool e nell' etere. Cristallizzato più volte dal miscuglio di acqua e alcool sopra indicato, si deposita in grossi cristalli bianchissimi. Il vapor d'acqua lo trasporta lentamente. In quanto al punto di fusione noi avevamo indicato 149-150^0 pel prodotto ottenuto dal bromocimene (l. c.); ora avendo avuto agio di meglio purificare la sostanza, lo abbiamo trovato un po' più alto, cioè 150-151^0. Naquet e Luginin dànno 146^0, Gerichten 151-152^0.

Da gr. 10 di acido cuminico si ottengono gr. 11,5 del bromoderivato puro e gr. 2 circa di una porzione fondente a più bassa temperatura, che è un miscuglio di acido cuminico inalterato con acido bromocuminico, e che si può impiegare per una ulteriore preparazione. Acidi più bromurati non si formano nella reazione, abbencbè il bromo sia in grande eccesso.

Che l'acido bromocuminico così ottenuto contenga il bromo in posizione meta rispetto al carbossile, risulta dal fatto della sua identità con quello che si forma nell'ossidazione del bromocimene dal timol $C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (3) \\ CH_3 & (1) \end{cases}$

Il *sale di magnesio*, ottenuto riscaldando a bagno maria l' acido in sospensione nell'acqua con carbonato di magnesio, è poco solubile a freddo e discretamente a caldo: pel raffreddamento della soluzione si deposita in lunghi aghi setacei. Contiene otto molecole d'acqua di cristallizzazione che perde completamente alla temperatura di 160^0.

I. gr. 0,5581 di sale perdettero a 160^0 gr, 0,1220 di acqua e diedero gr. 0,1037 di solfato di magnesio;

II. gr. 1,0026 di sale perdettero a 160^0 gr. 0,2208 di acqua e diedero gr. 0,1855 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_{10}H_{10}BrO_2)_2Mg + 8H_2O$
Acqua	21,85	22,02	22,08
Magnesio	3,71	3,70	3,68

L'*etere metilico* fu preparato saturando con acido cloridrico una soluzione, dell'acido nell'alcool metilico. È un liquido oleoso che non si solidifica in miscuglio di sale e ghiaccio e si decompone alla distillazione.

Il *cloruro acido*, ottenuto trattando l'acido colla quantità calcolata di pentacloruro di fosforo, non si solidifica in miscuglio di ghiaccio e sale e si decompone per l'azione del calore.

L'*amide* si ha facilmente sciogliendo il cloruro acido nell'etere e saturando questa soluzione con ammoniaca secca; si filtra por separare il cloruro d'ammonio, si scaccia l'etere e resta l'amide allo stato solido, che si cristallizza dalla benzina.

Gr. 0,3077 di sostanza diedero 16 cc. di azoto ($T = 20^0$ $H_0 = 737,61$) o gr. 0,0179094; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato por $C_{10}H_{10}BrO.NH_2$
Azoto	5,82	5,78

È solubilissima nell'alcool e nell'etere, si scioglie bene a caldo e relativamente poco a freddo nella benzina, dalla quale si deposita in aghi dotati di splendore sericeo, fusibili a 103-104^0.

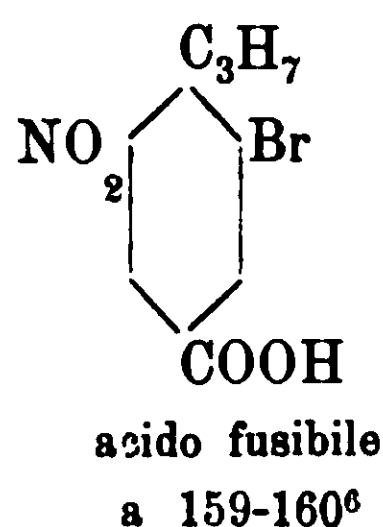
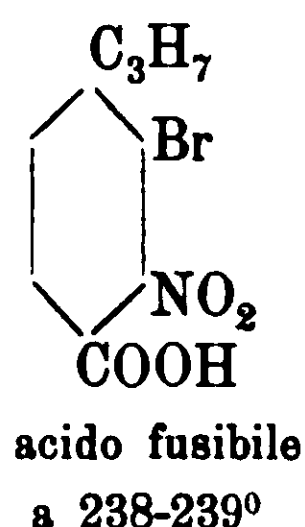
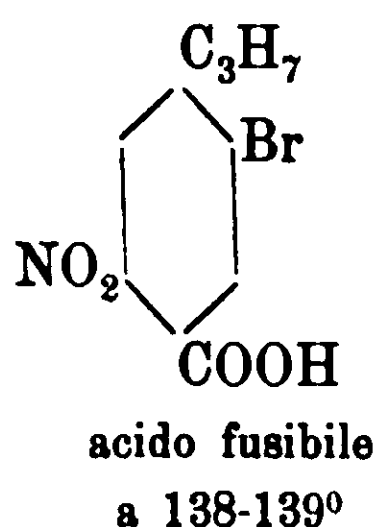
Azione dell' acido nitrico sull' acido metabromocuminico.

Gr. 10 di acido bromocuminico polverizzato si introducono per piccole porzioni e agitandolo continuamente in gr. 250 di acido nitrico della densità 1,50 scaldato fra 60 e 70^0, nel quale si scioglie con prontezza; si versa la soluzione in molta acqua, si raccoglie la sostanza solida, giallastra che si separa, si lava con acqua e, dopo disseccamento per esposizione all'aria, si cristallizza dalla benzina bollente. Questa pel raffreddamento lascia depositare un acido nitrobromocuminico in piccoli aghi bianchissimi fusibili a 238-239^0; concentrando poscia la soluzione si ottiene un isomero in grossi prismi romboidali gialli che si fondono a 138-139^0; e finalmente dalle ultime acque madri si ricava, nel modo che sarà detto più tardi, un altro acido fusibile a 159-160^0 che *probabilmente* è il terzo isomero possibile.

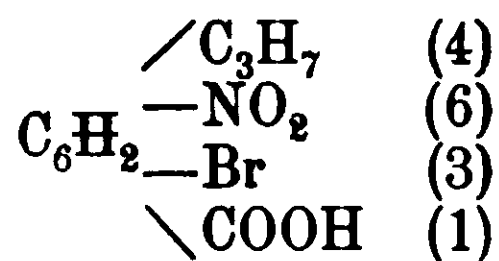
Da gr. 10 di acido bromocuminico si ottengono gr. 6,6 di acido nitrobromocuminico fusibile a 138-139^0 e gr. 2,3 di quello fondente

a 238-239°. Il terzo acido fusibile a 159-160° si forma in quantità così piccola che si riesce a isolarlo soltanto quando si nitrano grandi quantità di acido bromocuminico.

Da quel che sarà in seguito esposto risulta che ai tre corpi sopracennati spettano le seguenti formole di struttura:

C_3H_7 (1), Br (2), NO_2 (5), COOH (4)	C_3H_7 (1), Br (2), NO_2 (3), COOH (4)	C_3H_7 (1), Br (2), NO_2 (6), COOH (4)
acido fusibile a 138-139°	acido fusibile a 238-239°	acido fusibile a 159-160°

delle quali le due prime sono dimostrate direttamente dall' esperienza, e alla terza si arriva per esclusione.

Acido (s)-*ortonitrometabromocuminico*

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (6) \\ Br & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Separato dal prodotto di nitrazione nel modo anzidescritto, si purifica per cristallizzazione dalla benzina.

I. gr. 0,4427 di sostanza diedero gr. 0,6778 di anidride carbonica e gr. 0,1453 di acqua;

II. gr. 0,6036 di sostanza diedero 26 cc. di azoto ($T=15^0 H_0=728,1$) o gr. 0,0293326;

III. gr. 0,3766 di sostanza diedero gr. 0,2361 di bromuro d' argento.

Cioè su cento parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{10}BrNO_4$
Carbonio	41,75	—	—	41,66
Idrogeno	3,64	—	—	3,47
Azoto	—	4,85	—	4,86
Bromo	—	—	27,80	27,77

L'acido (*s*)-ortonitrometabromocuminico è solubile nell'alcool, nel-

l'etere e nella benzina, insolubile o quasi negli eteri del petrolio; il suo miglior solvente è la benzina, dalla quale si deposita in grossi prismi rombici di color giallo chiaro, che si fondono a 138-139°.

Il *sale d'ammonio* si ottiene sciogliendo l'acido nell'ammoniaca e scacciando l'eccesso di questa coll'ebollizione: per raffreddamento si separa in larghe lamine gialle. È molto solubile nell'acqua e non contiene acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,3340 del sale diedero gr. 0,4864 di anidride carbonica e gr. 0,1438 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9BrNO_4 . NH_4$
Carbonio	39,70	39,34
Idrogeno	4,78	4,26

Il *sale di magnesio* si prepara neutralizzando all'ebollizione l'acido messo in sospensione nell'acqua con carbonato di magnesio: pel raffreddamento si deposita in lamine sottilissime, splendenti, colorate in giallo chiaro. Contiene quattro molecole d'acqua che perde completamente solo a 200° diventando bianco. Neil'acqua bollente si scioglie abbastanza, pochissimo nella fredda.

Gr. 0,5783 del sale perdettero a 200° gr. 0,0628 di acqua e diedero gr. 0,1008 di solfato di magnesio; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9BrNO_4)_2Mg + 4H_2O$
Acqua	10,85	10,70
Magnesio	3,47	3,58

L'acido (*s*)-ortonitrometabromocuminico sciolto in acqua ed alcune goccie di soluzione di idrato sodico, e sottoposto per un pajo di giorni all'azione dell'amalgama di sodio alla temperatura di 40-50°, si riduce: acidificando con acido acetico il liquido alcalino colorato in rosso bruno, separando per filtrazione quel po' di resina che si precipita ed agitando ripetutamente con etere, si ottiene, per distillazione del solvente, un acido che, lasciato qualche tempo nel vuoto in presenza di idrato potassico fuso onde allontanare tutto l'acido acetico trasportato dall'etere, si cristallizza diverse volte dall'acqua.

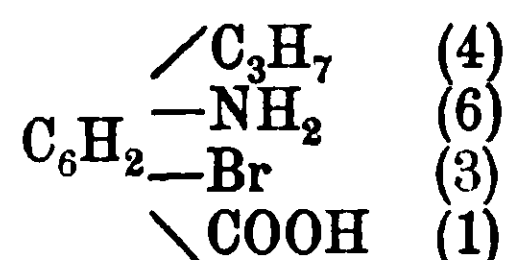
Gr. 0,3912 di sostanza diedero gr. 0,9579 di anidride carbonica e gr. 0,2674 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}NO_2$
Carbonio	66,77	67,04
Idrogeno	7,59	7,26

È solubile nell'etere e nell'alcool, poco nell'acqua dalla quale si separa in laminette splendenti fusibili a 113-114°. Esso è identico coll' acido ortoamidocuminico che Widman (1) preparò riducendo l'ortonitrocuminico.

Da questa identità noi possiamo concludere che il gruppo NO_2 nel nostro nitrobromoacido trovasi nella posizione orto rispetto al carbossile; in quale delle due possibili risulterà dalle ulteriori esperienze.

Acido (s)-*ortoamidometabromocuminico*

$$C_6H_2 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ NH_2 & (6) \\ Br & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Si scioglie l'acido nitrobromocuminico fusibile a 138-139° in acqua ed eccesso di ammoniaca e vi si versa poco per volta una soluzione di sei molecole di solfato ferroso agitando di tanto in tanto; alla fine si aggiunge ancora un po' d'ammoniaca, si scalda a bagno maria, si separa per filtrazione l'ossido di ferro, si acidifica il filtrato bruno con acido acetico e si cristallizza ripetutamente da un miscuglio a volumi eguali di acqua e alcool la sostanza che si precipita in fiocchi leggermente colorati.

Gr. 0,3525 di sostanza diedero gr. 0,6068 di anidride carbonica e gr. 0,1615 di acqua; cioè su cento parti:

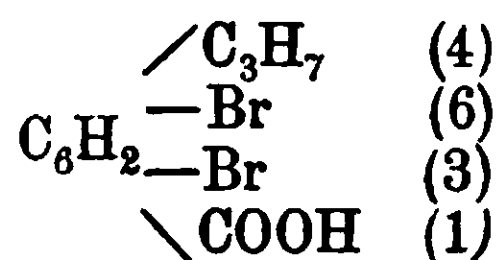
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}BrNO_2$
Carbonio	46,92	46,51
Idrogeno	5,08	4,65

(1) Berichte 1886, XIX, 270.

L'acido (*s*)-ortoamidometabromocuminico si scioglie poco nell'acqua, abbastanza nell' etere, molto nell' alcool. Da un miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool, nel quale si scioglie bene a caldo e quasi niente a freddo, si deposita in lunghi aghi splendenti, colorati leggermente in bruno, fusibili a 166-167°; dall' acqua si separa in pagliette brillanti anch'esse leggermente colorate.

Da gr. 5 di acido nitrobromocuminico si ottengono gr. 2,5 dell' amido acido, avendo cura però di lavare molto l' ossido ferrico e, se occorre, anche con alcool.

Acido paradibromocuminico

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \\ Br & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Si scioglie l' acido amidobromocuminico fusibile a 166-167° in poco alcool, vi si aggiunge una soluzione alcoolica di anidride nitrosa e poi tanto etere sinchè comincia a formarsi un precipitato: dopo poco tempo si separa il diazoamidocomposto sotto forma di una polvere bianca pesante che si lava diverse volte per decantazione con etere e che, esaminata al microscopio, si mostra costituita da prismi rombici. Scaldato gradatamente in tubo capillare in bagno ad olio si fonde a 134°, ma riscaldato bruscamente esplode.

Questo diazoamidocomposto trattato con soluzione satura a zero di acido bromidrico si discioglie: si riscalda prima leggermente, poscia si porta all' ebollizione per allontanare l' eccesso di acido bromidrico, si aggiunge acqua, si raccoglie l' acido che si separa allo stato oleoso, ma che si solidifica quasi subito, e lo si purifica per cristallizzazioni dalle porzioni bollenti a 50-80° degli eteri di petrolio.

Gr. 0,5521 di sostanza diedero gr. 0,6439 di bromuro di argento; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}Br_2O_2$
Bromo	49,62	49,68

L' acido paradibromocuminico è solubile nell' alcool, etere e

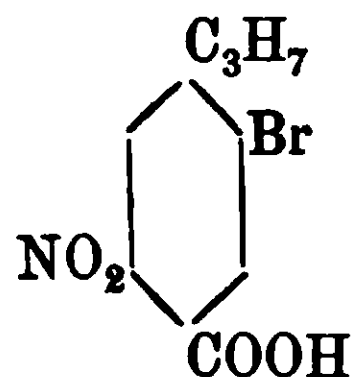
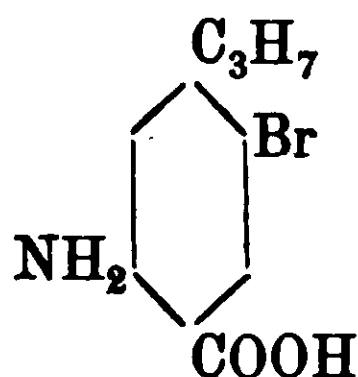
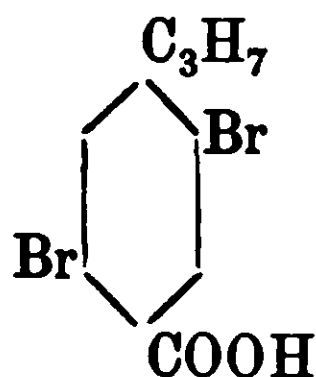
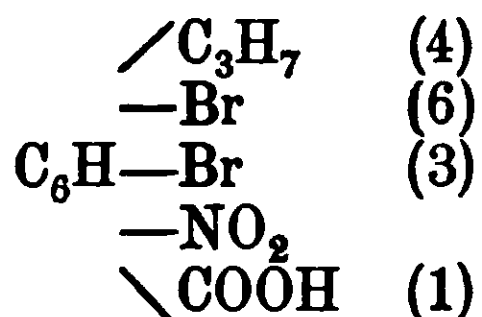
benzina; si scioglie discretamente negli eteri di petrolio separandosi in prismi triclini; si fonde a 148-149^0 rammollendosi un po' prima di fondere.

Riscaldato otto ore in tubi chiusi a 180^0 con acido nitrico della densità 1,06 impiegando gr. 0,5 del dibromoacido per ogni tubo, si trasforma completamente in un acido dibromotereftalico. Questo si purifica trattandolo con benzina bollente per asportare qualche traccia di acido dibromocuminico restata eventualmente inalterata e cristallizzandolo un pajo di volte dall'acqua. Si fonde a 315-316^0 ed è identico coll' acido paradibromotereftalico ottenuto da Claus e Wimmel (1) e da noi (2) del quale ha tutti i caratteri; a maggiore conferma di questa identità ne abbiamo preparato l' etere etilico (p. f. 124-125^0).

Se dunque l' acido dibromotereftalico proveniente dalla ossidazione del dibromocuminico contiene i due atomi di bromo nella posizione para, restano giustificate le formolo di struttura che abbiamo attribuito agli acidi dibromocuminico (p. f. 148-149^0), amidobromocuminico (p. f. 166-167^0) e nitrobromocuminico (p. f. 138-139^0) già descritti e che si possono rappresentare coi seguenti schemi :

C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7
Br (accanto a C_3H_7)	Br (accanto a C_3H_7)	Br (accanto a C_3H_7)
Br (accanto a COOH)	NH_2 (accanto a COOH)	NO_2 (accanto a COOH)
COOH	COOH	COOH

Acido paradibromonitrocuminico

$$C_6H\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \\ Br & (3) \\ NO_2 & \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Abbiamo preparato in piccola quantità questo composto nitrando l'acido dibromocuminico con venti volte il suo peso di acido nitrico a 1,52; versando la soluzione nell'acqua si separa il nitrocomposto

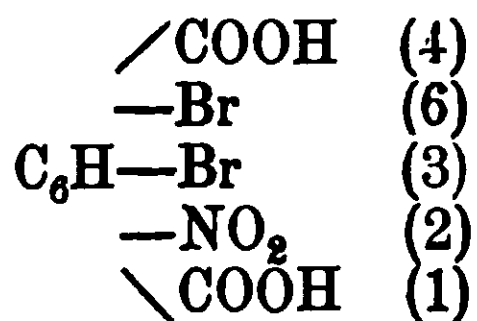
(1) Berichte 1880, XIII, 904 e J. pr. Chemie 888, 37, 14.
(2) Gazz. chim. 1888, XVIII, 309.

in fiocchi leggeri, giallastri, che, raccolti, lavati e seccati si cristallizzano da uu miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool.
Gr. 0,2832 di sostanza diedero 10 cc. di azoto ($T=22^0$ $H_0=738,38$) o gr. 0,01109579; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9Br_2NO_4$
Azoto	3,91	3,81

L'acido paradibromonitrocuminico è molto solubile nella benzina e nell'alcool, quasi niente negli eteri del petrolio. Dall' acqua alcoolica si deposita in pagliette gialle, brillanti, fusibili a 199-200°.

Acido paradibromonitrotereftalico

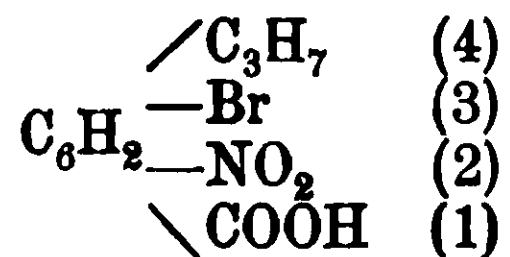
$$C_6H \begin{cases} -COOH & (4) \\ -Br & (6) \\ -Br & (3) \\ -NO_2 & (2) \\ -COOH & (1) \end{cases}$$

Abbiamo detto (p. 35) che l' acido nitrico della densità 1,06 trasforma l'acido dibromocuminico completamente in acido dibromotereftalico. Se invece si scalda in tubo chiuso per otto ore a 180° gr. 0,5 di acido dibromocuminico con circa 10 cc. di acido nitrico della densità 1,12, il bromoacido si ossida bensì in dibromotereftalico ma nello stesso tempo si nitra quasi completamente. Pel raffreddamento si deposita nei tubi una sostanza cristallizzata che si fa bollire con benzina per asportare un po' di acido dibromocuminico restato eventualmente inalterato e si cristallizza dall'acqua per allontanare quel po' di acido dibromotereftalico formatosi che è meno solubile.
Gr. 0,3453 di sostanza diedero 13,5 cc. di azoto ($T=22^0 H_0=738,38$) o gr. 0,0149772; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_3Br_2NO_6$
Azoto	4,33	3,79

L'acido paradibromonitrotereftalico è solubile nell'alcool, insolubile nella benzina; si scioglie molto nell'acqua bollente e poco nella

fredda. Dalla soluzione acquosa si deposita in lamine sottili, leggermente colorate in giallo, fusibili a 257-258°.

Acido (v)-ortonitrometabromocuminico

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (3) \\ NO_2 & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Quest'acido si ricava dal prodotto di nitrazione del metabromocuminico nel modo che fu già detto, e si purifica per cristallizzazione dalla benzina.

I. gr. 0.3915 di sostanza diedero gr. 0,5962 di anidride carbonica e gr. 0,1461 d'acqua;

II. gr. 0,2629 di sostanza diedero 11 cc. di azoto ($T=14$ $H_0=730$) o gr. 0,0126239;

III. gr. 0,2817 di sostanza diedero gr. 0,1837 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{10}BrNO_4$
Carbonio	41,53	—	—	41,66
Idrogeno	4,14	—	—	3,47
Azoto	—	4,80	—	4,86
Bromo	—	—	27,73	27,77

È insolubile nell'acqua e negli eteri del petrolio, solubile nell'alcool e nell'etere; si scioglie abbastanza nella benzina bollente e quasi niente nella fredda. Da quest'ultimo solvente cristallizza in aghi bianchissimi che si fondono a 238-239°.

Il *sale d'ammonio* è molto solubile nell'acqua dalla quale si separa in lunghi aghi incolori che non contengono acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,4552 di sostanza diedero gr. 0,6563 di anidride carbonica e gr. 0,1872 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9BrNO_4 . NH_4$
Carbonio	39,30	39,34
Idrogeno	4,56	4,26

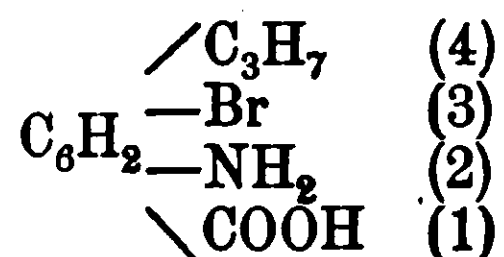
L'acido (*v*)-ortonitrometabromocuminico ridotto con amalgama

di sodio dà l'acido ortoamidocuminico fusibile a 113-114^0, lo stesso che si ottiene dall'isomero (*s*)-ortonitrometabromocuminico (p. 32), e quindi anche in esso il gruppo NO_2 si trova in posizione orto rispetto al carbossile. E poichè possono esistere solo due isomeri nitrometabromoacidi contenenti il gruppo NO_2 in posizione orto relativamente al carbossile:

C_3H_7 (1), Br (2), NO_2 (5), COOH (4) — C_3H_7 (1), Br (2), NO_2 (3), COOH (4)

e poichè inoltre abbiamo dimostrato che la prima formola spetta all'acido fusibile a 138–139^0, è chiaro che l'isomero in esame fondente a 238-239^0 non può avere che la formola rappresentata dal secondo schema.

Acido (v)-*ortoamidometabromocuminico*

$$C_6H_2 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (3) \\ NH_2 & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

L'acido nitrobromocuminico fusibile a 238–239^0 si riduce con solfato ferroso nel modo che già abbiamo descritto precedentemente per il suo isomero (p. 33), e l'amidobromoacido, che l'acido acetico precipita in fiocchi bianchi, si purifica per cristallizzazione da un miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool.

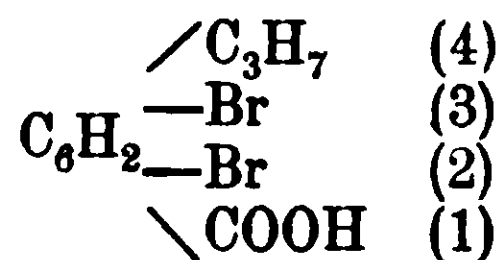
Gr. 0,3863 di sostanza diedero gr. 0,6587 di anidride carbonica e gr. 0,1754 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}BrNO_2$
Carbonio	46,50	46,51
Idrogeno	5,04	4,65

È poco solubile nell'acqua, molto più nell'alcool e nell'etere. Dall'acqua alcoolica si deposita in prismi piramidati probabilmente esagonali, incolori o leggermente rosei, fondenti a 173-174^0.

Da gr. 5 di acido nitrobromocuminico si ottengono gr. 2 di amidobromoacido, avendo cura, anche in questo caso, di lavare l'ossido ferrico con alcool.

Acido ortodibromocuminico

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ Br & (3) \\ Br & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

L'acido amidobromocuminico fusibile a 173-174° sciolto in alcool, trattato con soluzione alcoolica di anidride nitrosa e poi con etere, dà il diazoamidocomposto che si separa da principio oleoso, solidificandosi poscia in prismetti incolori non ben definiti, i quali scaldati bruscamente esplodono, mentre che in tubo capillare in bagno ad olio si fondono a 120° decomponendosi ma senza esplodere.

Il diazoamidocomposto, bollito con soluzione satura a 0° di acido bromidrico, dà l'acido dibromocuminico corrispondente, il quale si separa dapprima oleoso ma si solidifica per l'aggiunta di acqua: cristallizzato diverse volte dagli eteri del petrolio e dall'acqua alcoolica, conservò una tinta rossastra.

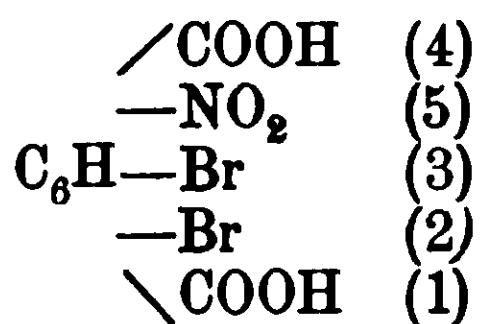
Gr. 0,3410 di sostanza diedero gr. 0,4005 di bromuro d'argento; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}Br_2O_2$
Bromo	49,97	49,68

È solubile nell'alcool, etere e benzina, si scioglie discretamente a caldo negli eteri del petrolio e pochissimo a freddo, separandosi in prismi ortogonali, colorati leggermente in giallo rossastro, fusibili a 128-129°.

Abbiamo cercato di ossidarlo con tutti i mezzi che avevamo a disposizione, ma in alcuni casi resiste all'agente ossidante, in altri si brucia completamente; con acido nitrico diluitissimo (1,12 o anche 1,06) non si ottiene un acido dibromotereftalico ma si trasforma in:

Acido ortodibromonitrotereftalico

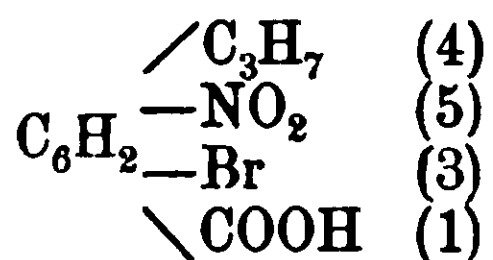
$$C_6H\begin{cases}-COOH & (4)\\ -NO_2 & (5)\\ -Br & (3)\\ -Br & (2)\\ -COOH & (1)\end{cases}$$

Si scalda l'acido dibromocuminico in tubi chiusi a 180⁰ per otto ore con acido nitrico della densità 1,12, si raccoglie la sostanza cristallizzata che si trova nei tubi dopo raffreddamento, si fa bollire con benzina e si cristallizza dall'acqua.

Gr. 0,4452 di sostanza diedero 16 cc. di azoto ($T=20^0$ $H_0=738,38$) o gr. 0,0179244; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_3Br_2NO_6$
Azoto	4,02	3,79

È solubile nell'alcool, insolubile nella benzina ; si scioglie nell'acqua bollente dalla quale si separa in lamine leggermente giallastre. Si fonde a 280-281^0 rammollendosi verso 275^0 e decomponendosi appena fuso.

Acido metanitrometabromocuminico

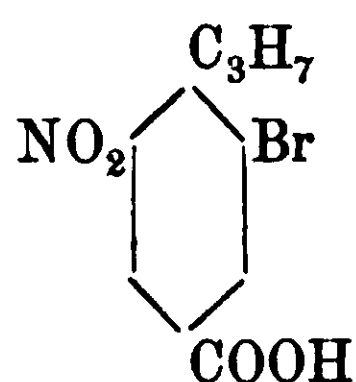
$$C_6H_2\begin{cases}-C_3H_7 & (4)\\ -NO_2 & (5)\\ -Br & (3)\\ -COOH & (1)\end{cases}$$

Le ultime acque madri benziniche di cristallizzazione del prodotto proveniente dalla nitrazione di quantità piuttosto rilevanti di acido metabromocuminico, addizionate di eteri di petrolio, lasciarono separare dapprima porzioni degli acidi fusibili a 138-139^0 e a 238-239^0, e poscia un nuovo acido che cercammo di purificare sciogliendolo ancora nella benzina e riprecipitandolo con eteri di petrolio, e finalmente cristallizzandolo dalla benzina.

All'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2499 di sostanza diedero gr. 0,1737 di bromuro d'argento; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}BrNO_4$
Bromo	29,57	27,77

L'eccesso di bromo trovato (1,8 %) può provenire da ciò, che la sostanza non era sufficientemente pura, ma avevamo di essa quantità così piccola che ci fu impossibile non solo di completare la purificazione ma di ripetere l'analisi. È però molto probabile che il corpo in esame sia il terzo isomero acido mononitrometabromocuminico che la teoria prevede:

C_3H_7 (1), NO_2 (2), Br (6), COOH (4) sull'anello benzenico.

È in aghetti bianchi, solubilissimo nella benzina e nell'alcool, quasi insolubile negli eteri del petrolio. Si fonde a 159-160°.

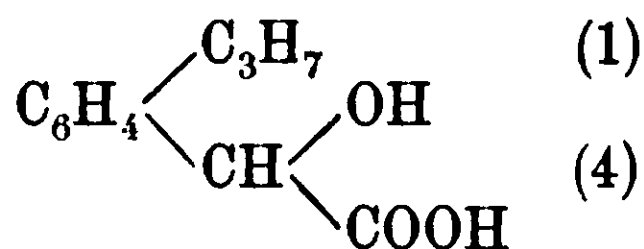
Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Sull'acido isopropilfenilglicolico e suoi derivati;

di M. FILETI e V. AMORETTI.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Acido isopropilfenilglicolico

$$C_6H_4\begin{cases} C_3H_7 & (1) \\ CH\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} & (4) \end{cases}$$

L'acido isopropilfenilglicolico fu ottenuto per la prima volta da Raab nel 1875 (1) scaldando in tubi chiusi a 120-130° una soluzione in alcool diluito di aldeide cuminica colle quantità necessarie

(1) Berichte VIII, 1148.

di acidi cianidrico e cloridrico ; l' A. ebbe però un rendimento straordinariamente piccolo.

Plöschl (1) riprese più tardi lo studio di questo corpo e lo preparò in modo più comodo e conveniente sciogliendo l' aldeide cuminica nell'etere, aggiungendo la quantità necessaria di cianuro potassico e facendo gocciolare sul miscuglio raffreddato tanto acido cloridrico fumante quanto la teoria richiede: svaporando la soluzione eterea e lasciando il nitrile in contatto con acido cloridrico fumante per un pajo di giorni, otteneva l' acido isopropilfenilglicolico che separava dall' aldeide inalterata e da un po' di cimene per mezzo della distillazione con vapor d'acqua.

Noi abbiamo avuto migliori risultati combinando il modo di operare di Plöschl con quello impiegato da Spiegel (2) per ottenere l' acido màndelico dall' aldeide benzoica; abbiamo eliminato dal primo l' impiego dell' etere come solvente, dal secondo la decomposizione del nitrile in tubi chiusi.

Si mescolano gr. 15 di aldeide cuminica (3) con gr. 9 di cianuro potassico polverizzato e inumidito con acqua , si raffredda con ghiaccio e si fanno gocciolare lentissimamente sul miscuglio gr. 13 di acido cloridrico fumante (D = 1,20) agitando senza interruzione; poscia, senza separare il cloruro potassico, si aggiunge un eccesso d'acido cloridrico fumante e si lascia in luogo tiepido per 24 ore scuotendo di tanto in tanto, con che il nitrile si trasforma nell'acido rapprendendosi in massa cristallina. Si aggiunge circa l'egual volume di acqua che scioglie parte delle resine , si raccoglie su filtro la sostanza solida, la si distilla con vapor d' acqua il quale trasporta quel po' di cimene che poteva esser contenuto nell'aldeide adoperata, si filtra a caldo il liquido che resta nel pallone onde separarlo dalle resine, e si purifica l'acido che si deposita per raffreddamento e quello che si ricava concentrando le acque madri, cristallizzandolo un pajo di volte dall'acqua o meglio ancora dalla benzina nella quale si scioglie abbastanza a caldo e pochissimo a freddo.

Da gr. 15 di aldeide cuminica si ottengono gr. 10 di acido puro.

(1) Berichte 1881, XIV, 1316.

(2) Berichte 1881, XIV, 239.

(3) Per queste preparazioni non si prese mai aldeide cuminica perfettamente pura, ma la porzione 210-240° proveniente dalla distillazione frazionata dell' essenza di cumino.

Le proprietà fisiche dell' acido isopropilfenilglicolico furono descritte da Raab e da Plöschl; i sali di bario, argento e piombo sono stati esaminati da Raab.

Il *sale di magnesio* fu ottenuto dall' acido e carbonato di magnesio. È pochissimo solubile nell'acqua dalla quale si separa sotto forma di polvere cristallina. Contiene quattro molecole d'acqua di cristallizzazione che perde completamente solo ad elevata temperatura.

I. gr. 0,5024 di sale perdettero a 180° gr. 0,0764 di acqua;

II. gr. 0,5000 di sale diedero gr. 0,1280 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{11}H_{13}O_3)_2Mg + 4H_2O$
Acqua	15,20	—	14,93
Magnesio	—	5,12	4,97

Il *sale di calcio*, preparato in modo analogo a quello di magnesio, è anch'esso poco solubile nell' acqua. Si deposita in laminette contenenti una molecola e mezza di acqua di cristallizzazione che perde a 150°.

Gr. 0,5000 di sale perdettero a 175° gr. 0,0282 di acqua e diedero gr. 0,1486 di solfato di calcio; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 1\,^1/_2\,H_2O$
Acqua	5,64	5,95
Calcio	8,70	8,83

L'*etere metilico* fu ottenuto eterificando con acido cloridrico l'a-l'acido isopropilfenilglicolico sciolto in alcool metilico: distillando la maggior parte dell'alcool e aggiungendo acqua, si separa l'etere allo stato di liquido che, lavato con carbonato sodico e messo nel vuoto in presenza di acido solforico, non tarda a solidificarsi. Per purificarlo si cristallizza dagli eteri del petrolio.

Gr. 0,3884 di sostanza diedero gr. 0,9876 di anidride carbonica e gr. 0,2680 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}O_3$
Carbonio	69,34	69,22
Idrogeno	7,66	7,59

Si fonde a 80°. Dagli eteri di petrolio, nei quali è discretamente solubile, si deposita in begli aghi; è insolubile nell'acqua, solubile negli altri solventi ordinari. La soluzione tiepida di idrato sodico al 15 % lo saponifica prontamente.

L' *etere etilico* è estremamente solubile in tutti i solventi ad eccezione dell'acqua. Si fonde a 40-41°.

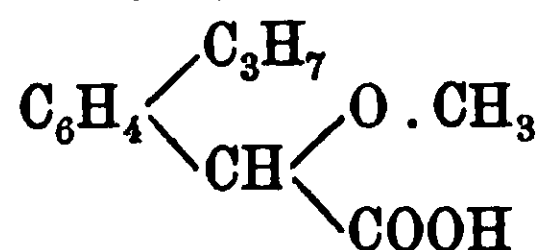
Gr. 0,4002 di sostanza diedero gr. 1,0250 di anidride carbonica e gr. 0,2890 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{18}O_3$
Carbonio	69,85	70,22
Idrogeno	8,02	8,10

L' *amide* fu preparata scaldando in tubi chiusi per quattro ore a 120-130° l' etere etilico con soluzione alcoolica concentrata di ammoniaca. È solubile nell' alcool, etere e cloroformio, poco nell' acqua, si scioglie bene a caldo nella benzina, ma pochissimo a freddo; è insolubile negli eteri di petrolio e nel solfuro di carbonio. Dalla soluzione benzinica si deposita in aghi fusibili a 116°.

Mescolando una molecola di acido isopropilfenilglicolico con due di percloruro di fosforo, già alla temperatura ordinaria ha luogo reazione che si può completare scaldando a bagno maria per pochi minuti. I due ossidrili vengono sostituiti da due atomi di cloro, ma il corpo che si ottiene si decompone prontamente quando si tratta con acqua fredda e dà un liquido sciropposo il quale, lasciato nel vuoto secco, si rapprende poco a poco in massa cristallina; questa, analizzata, mostra di contenere solo un atomo di cloro ed è identica con l' acido isopropilfenilcloracetico che sarà descritto in seguito. Infatti si fonde a 82° e dà per l'azione dell'anilina e del metilalcoolato sodico rispettivamente gli stessi acidi isopropilfenilanilidoacetico e isopropilfenilmetilglicolico che si ottengono dall'acido isopropilfenilcloracetico e dei quali sarà fatta parola più tardi.

Acido isopropilfenilmetilglicolico

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_3H_7 \\ CH\left\langle\begin{matrix}O\,.\,CH_3 \\ COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Una soluzione di gr. 5 di acido isopropilfenilcloracetico in alcool

metilico assoluto si fa gocciolare, mediante imbuto a rubinetto, in una soluzione di gr. 3 di sodio nello stesso alcool messa in pallone unito con refrigerante ascendente e mantenuta in ebollizione; si distilla la maggior parte dell'alcool e si aggiunge acqua, con che si separa il sale sodico poco solubile a freddo. Si purifica cristallizzandolo una o due volte dall'acqua bollente, si decompone con acido cloridrico, si estrae con etere l' acido oleoso che si precipita, si scaccia il solvente e si pone il residuo nel vuoto secco: dopo poco tempo alla temperatura ordinaria, o prontamente raffreddando con ghiaccio, si rapprende in massa solida cristallina, costituita da lamine, fusibile a 52-53°.

Gr. 0,3856 di sostanza diedero gr. 0,9790 di anidride carbonica e gr. 0,2720 di acqua; cioè su cento parti:

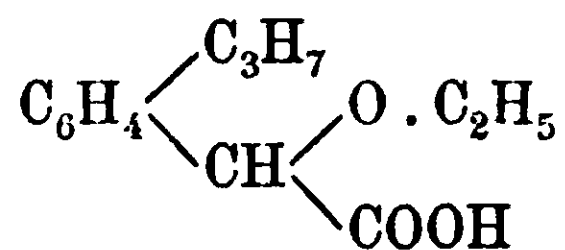
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}O_3$
Carbonio	69,24	69,22
Idrogeno	7,83	7,59

Il *sale sodico* è molto solubile nell'acqua calda, poco nella fredda; dalla sua soluzione si deposita in lamine splendenti che contengono due molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,5430 di sale perdettero a 100° gr. 0,0762 di acqua e diedero gr. 0,1532 di solfato sodico; cioè su cento parti:

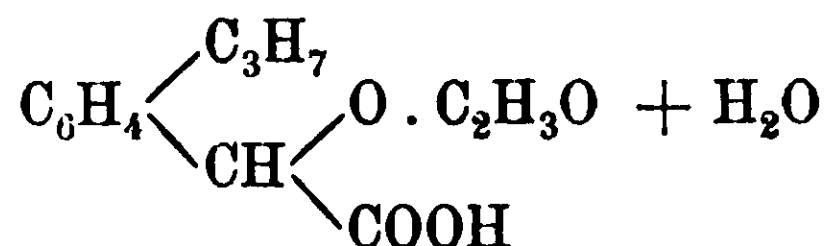
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{15}O_3Na + 2H_2O$
Acqua	14,03	14,40
Sodio	9,11	9,20

Acido isopropilfeniletilglicolico

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C_3H_7 \\ CH\left<\begin{matrix}O\,.\,C_2H_5 \\ COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Fu preparato in modo analogo al precedente, ma poichè non si potè purificare il sale sodico che è molto solubile nell'acqua, si trattò con eteri di petrolio l' acido estratto con etere, e ciò allo scopo di separare un po' di acido isopropilfenilglicolico inalterato che eventualmente può trovarsi presente, e che è insolubile in essi.

È un liquido vischioso che, dopo parecchie settimane, non si è solidificato.

Acido isopropilfenilacetilglicolico

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C_3H_7\\CH\langle\begin{matrix}O.C_2H_3O\\COOH\end{matrix}\end{matrix} + H_2O$$

Si scalda per una mezz'ora a bagno maria l'acido isopropilfenilglicolico con eccesso di anidride acetica, si aggiunge acqua, si lava l'olio che si precipita e lo si separa dal liquido acquoso: dopo qualche tempo si rapprende in una massa solida, ma la solidificazione avviene subito, anche in presenza di acqua, se si aggiunge un cristallo della stessa sostanza. Si purifica per cristallizzazione dagli eteri di petrolio dai quali comincia a depositarsi allo stato oleoso e poi in bei prismi fondenti a 60-61°.

Contiene una molecola di acqua che perde, per lo meno in parte, nel vuoto in presenza di acido solforico, trasformandosi in una massa vischiosa; la perde inoltre completamente e prontamente ad una temperatura vicina a quella di fusione, e la sostanza anidra si solidifica per raffreddamento, specialmente se la si stropiccia con una bacchetta di vetro, e il suo punto di fusione resta a 60-61°.

Furono sottoposte ad analisi la sostanza anidra e quella idrata, e fu inoltre dosata direttamente l'acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,4022 di sostanza disseccata per esposizione all' aria alla temperatura ordinaria, diedero gr. 0,8982 di anidride carbonica e gr. 0,2682 di acqua.

II. gr. 0,4172 di sostanza disseccata all'aria alla temperatura ordinaria, perdettero a 70° gr. 0,0310 di acqua.

Cioè su cento parti:

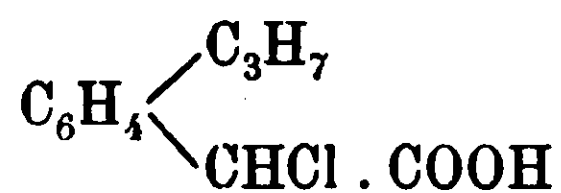
	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{13}H_{16}O_4 + H_2O$
Carbonio	60,92	—	61,41
Idrogeno	7,40	—	7,08
Acqua di cristallizz.	—	7,43	7,08

Gr. 0,3862 di sostanza disseccata a 70° sino a peso costante, die-

doro gr. 0,9424 di anidride carbonica e gr. 0,2500 di acqua, cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{16}O_4$
Carbonio	66,55	66,10
Idrogeno	7,19	6,77

L'acido isopropilfenilacetilglicolico si scioglie nei solventi ordinari e comincia a separarsi da essi allo stato oleoso. Bollito con acqua ovvero scaldato pochi minuti con soluzione diluita di carbonato sodico, si saponifica facilmente.

Acido isopropilfenilcloracetico (1)

Si scalda in tubo chiuso per tre ore a 130° l'acido isopropilfenilglicolico con acido cloridrico fumante: si ottiene un olio bruno, vischioso, che si solidifica appena fuori dal tubo. Si lava con acqua, si asciuga nel vuoto in presenza di acido solforico e si cristallizza dagli eteri di petrolio (parti bollenti fra 50 e 80°). Le prime porzioni che si depositano sono colorate, le altre perfettamente incolore.

Da gr. 10 di acido isopropilfenilglicolico si ottengono circa gr. 9 di prodotto puro.

Gr. 0,3234 di sostanza diedero gr. 0,2149 di cloruro d'argento; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}ClO_2$
Cloro	16,39	16,70

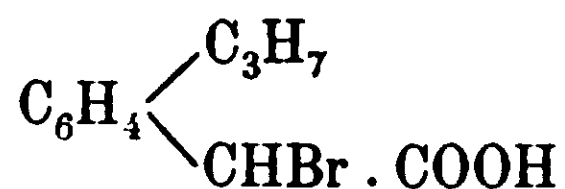
Dagli eteri di petrolio, nei quali è discretamente solubile, si separa in prismi lamellari clinoedrici fusibili a 82°.

Scaldato leggermente e per breve tempo con acqua, si decompone in acidi cloridrico e isopropilfenilglicolico; gli alcali e i carbonati alcalini lo decompongono già alla temperatura ordinaria;

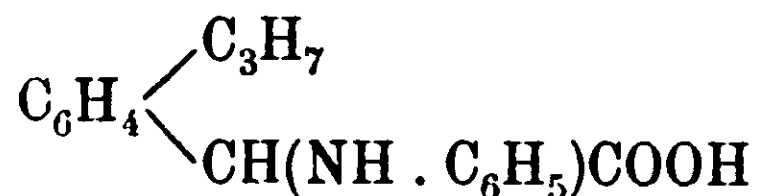
(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 304.

anche l' alcool, se contiene una traccia d' acqua, lo decompone all'ebollizione. Quindi di quest'acido non si poterono avere nè sali nè eteri, e tentando l' eterificazione con alcooli etilico e metilico assoluti ed acido cloridrico secco, si ottennero gli eteri corrispondenti all'acido isopropilfenilglicolico.

La sua soluzione acquosa, anche diluitissima, ha, come l' acido isopropilfenilglicolico, sapore fortemente dolciastro, piuttosto persistente, che si avverte dopo qualche minuto; e se dopo poco tempo che è scomparso si masticano dei cibi, esso si fa nuovamente sentire.

Acido isopropilfenilbromacetico (1)

Si prepara in modo analogo al cloroacido dall' isopropilfenilglicolico e acido bromidrico (D = 1,49). Si cristallizza anch' esso dagli eteri di petrolio dai quali si deposita in laminette fondenti a 94-95^0.

Il suo comportamento chimico è identico a quello del cloroacido.

Acido isopropilfenilanilidoacetico

Si scalda l' acido isopropilfenilcloracetico con anilina in eccesso sino all'ebollizione, si tratta con acqua, si lava con acido cloridrico e si scioglie in carbonato sodico; diluendo sufficientemente la soluzione si precipitano delle resine, e il liquido alcalino, filtrato e agitato in seguito con etere, cede a quest'ultimo ancora una piccola quantità di sostanze resinose. Si acidifica con acido cloridrico, dopo avere scacciato l' etere sciolto nel liquido acquoso, e si cristallizza dalla benzina bollente l'acido precipitato.

Gr. 0,4024 di sostanza diedero gr. 1,1130 di anidride carbonica e gr. 0,2734 di acqua; cioè su cento parti:

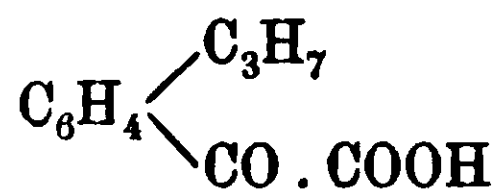
(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 304.

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{19}NO_2$
Carbonio	75,43	75,83
Idrogeno	7,54	7,06

È insolubile nell'acqua, negli eteri di petrolio e nel cloroformio, si scioglie nell'alcool, etere e benzina; da questa si deposita sotto forma di polvere cristallina fondente a 145-146° con sviluppo gassoso.

Si scioglie negli alcali diluiti e non si altera per ebollizione prolungata con soluzione acquosa di idrato sodico al 15 %.

Acido isopropilbenzoilformico (1)

$$C_6H_4\begin{cases} C_3H_7 \\ CO.COOH \end{cases}$$

Abbiamo ottenuto quest'acido ossidando l' isopropilfenilglicolico; l'ossidante che dà nel caso presente i migliori risultati è il permanganato potassico in soluzione diluita. Ecco il modo nel quale conviene operare.

Si sciolgono gr. 5 di acido isopropilfenilglicolico in gr. 250 di acqua ed alcune goccie di soluzione di idrato potassico, si aggiunge una soluzione di gr. 6 di permanganato potassico in mezzo litro d' acqua e si lascia in riposo per 24 ore. Si decompone l' eccesso di permanganato con un po' d'alcool, si concentra il liquido separato per filtrazione dal biossido di manganese e si acidifica con acido cloridrico: se la soluzione è molto diluita resta limpida, se è abbastanza concentrata precipita una parte dell'acido allo stato liquido; in ogni caso si agita ripetutamente con etere, si dissecca la soluzione eterea su cloruro di calcio, si distilla il solvente e si lascia il residuo nel vuoto in presenza di acido solforico. Tosto si rapprende in massa cristallina impregnata di un olio dal quale si libera per compressione tra carte, e si cristallizza dal cloroformio bollente dove si scioglie discretamente ma con difficoltà, e quind si deve mettere con esso a bollire in apparecchio a ricadere.

Abbandonando all'evaporazione spontanea le ultime acque madri

(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 304.

cloroformiche, resta un olio vischioso, giallo che si solidifica parzialmente solo dopo alcuni anni; noi non abbiamo esaminato questo prodotto, ma pare che al suo prodursi contribuisca la prolungata azione del calore alla quale, durante la preparazione, si sottopone il liquido alcalino per concentrarlo prima di acidificarlo con acido cloridrico. Forse quindi sarebbe conveniente non concentrare il liquido separato dal biossido di manganese ed agitarlo senz' altro con etere previa acidificazione.

La quantità di acido isopropilbenzoilformico puro che si ottiene corrisponde a poco più del 50 % dell'acido adoperato.

Gr. 0,1121 di sostanza diedero gr. 0,2587 di anidride carbonica e gr. 0,0641 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}O_3$
Carbonio	68,49	68,75
Idrogeno	6,35	6,25

È solubile nell'alcool e nell' etere, poco nell' acqua, insolubile o quasi nella benzina, negli eteri del petrolio e nel solfuro di carbonio; nel cloroformio si scioglie pochissimo a freddo e discretamente a caldo, ma la dissoluzione avviene con una certa difficoltà. Da quest'ultimo solvente si separa in lamine incolore, romboidali, fusibili a 106-107°. Qualche volta abbiamo anche trovato una temperatura di fusione di alcuni gradi più elevata, senza aver potuto renderci ragione del fatto. Alla luce si altera colorandosi in giallo.

Il *sale di calcio* fu preparato dall' acido e carbonato. È molto solubile nell'acqua dalla quale si deposita in prismi aciculari contenenti due molecole d' acqua di cristallizzazione che perde completamente solo ad elevata temperatura.

I. gr. 0,4994 di sale perdettero a 220° gr. 0,0372 di acqua;
II. gr. 0,4998 di sale diedero gr. 0,1450 di solfato di calcio.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$
Acqua	7,43	—	7,86
Calcio	—	8,53	8,73

Il sale di bario è anch'esso molto solubile nell' acqua; quelli di

zinco e di magnesio solubilissimi; quest'ultimo cristallizza in aghetti.

L'*etere etilico* fu ottenuto eterificando con acido cloridrico l'acido isopropilbenzoilformico sciolto in alcool assoluto. È liquido, di odore gradevole, che non si solidificò in miscuglio di ghiaccio e sale.

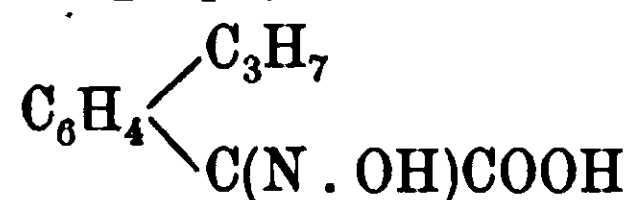
L'*amide* si ebbe riscaldando in tubi chiusi a 120° l'etere etilico con soluzione alcoolica concentrata di ammoniaca. Si purificò per cristallizzazioni da un miscuglio di due volumi di alcool con uno di acqua.

Gr. 0,2220 di sostanza diedero 15,5 cc. di azoto ($T=24^0$ $H_0=732,16$) o gr. 0,01690229; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}O_2N$
Azoto	7,61	7,33

È una polvere cristallina, solubile nell'alcool e nel cloroformio, insolubile o appena solubile in quasi tutti gli altri solventi. Si fonde a 189°.

Acido isopropilfenilisonitrosoacetico

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\C(N.OH)COOH\end{cases}$$

All' acido isopropilbenzoilformico messo in sospensione in poca acqua si aggiunge la quantità calcolata di carbonato sodico per neutralizzarlo, indi si mescola il liquido con la soluzione di un piccolo eccesso di cloridrato d'idrossilamina addizionata anch' essa della quantità necessaria di carbonato sodico per avere la base libera; si lascia in riposo per 24 ore, si acidifica con acido cloridrico, che non cagiona precipitato, si estrae con etere e si abbandona la soluzione eterea all' evaporazione spontanea. Resta l' isonitrosocomposto che si fa bollire con cloroformio per liberarlo da qualche traccia di sostanza primitiva restata eventualmente inalterata, si scioglie nuovamente nell'etere e si fa cristallizzare.

Gr. 0,3854 di sostanza diedero 24,2 cc. di azoto ($T=20^0$ $H_0=737,61$) o gr. 0,02708537; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N$
Azoto	7,02	6,76

È quasi insolubile in tutti i solventi eccetto che nell' acqua, alcool ed etere nei quali si scioglie bene. Per lo svaporamento lento della soluzione eterea si deposita in prismi lamellari, incolori, fusibili con decomposizione a 124°.

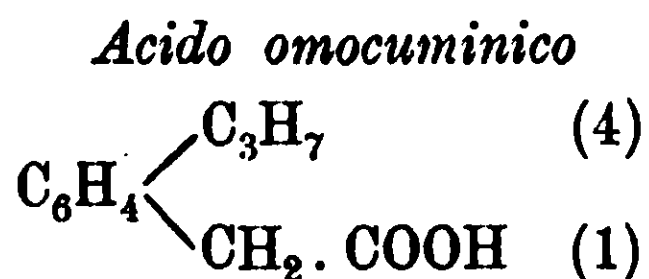
Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Sugli acidi omocuminico e omotereftalico;

di M. FILETI e G. BASSO.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Acido omocuminico

$$C_6H_4\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ CH_2.COOH & (1) \end{cases}$$

L' acido omocuminico fu ottenuto da Rossi nel 1861 (1) per l'azione dell'idrato potassico sul cianuro di cumile; il metodo però è troppo lungo e principalmente costoso.

Uno di noi aveva già annunziato in modo preliminare (2) che si può prepararlo più convenientemente riducendo con acido iodidrico e fosforo l'acido isopropilfenilglicolico, il quale alla sua volta, come è detto in una memoria precedente (V. questo fascicolo p. 41) si ottiene con facilità dall' aldeide cuminica grezza. Ecco il modo di operare.

Si scalda per qualche ora in apparecchio a ricadere l'acido isopropilfenilglicolico con acido iodidrico bollente a 127° e fosforo rosso, si lascia solidificare l' acido omocuminico che, fuso, galleggia sul liquido, lo si tratta con eteri di petrolio per separarlo dal fosforo rosso agitando anche con un po' di mercurio la soluzione se è colorata da iodio, si distilla la massima parte del solvente e si abbandona il liquido all'evaporazione spontanea: resta l'acido omocuminico puro, in grandi cristalli tabulari incolori, che già in

(1) Comptes rendus LII, 403.
(2) Gazz. chim. 1886, XVI, 304.

questo stato, prima ancora di cristallizzarlo dall' acqua, si fonde a 50-51°.

Da gr. 10 di acido isopropilfenilglicolico si ottengono gr. 8,4 di acido omocuminico.

Per quanto semplice e breve sia questo metodo e abbenchè dia un prodotto purissimo, ne abbiamo cercato uno più economico evitando, cioè, l'impiego dell' acido iodidrico. Lo abbiamo trovato nell'azione dello stagno e acido cloridrico sull'acido isopropilfenilglicolico; l' operazione dura un po' dippiù, il prodotto è accompagnato da piccole quantità di sostanze oleose che si debbono fare assorbire da carta, ma il rendimento è lo stesso. È questo il metodo che abbiamo seguito per procurarci tutto l'acido occorrente alle nostre ricerche.

In pallone connesso con refrigerante ascendente si fanno bollire gr. 10 di acido isopropilfenilglicolico con acido cloridrico fumante e stagno granulato; tosto comincia la riduzione e l' acido isopropilfenilglicolico sospeso nel liquido va mano mano fondendosi in seguito alla sua trasformazione in acido omocuminico. Dopo 4 o 5 ore si sospende l'azione del calore, si aspetta che lo strato oleoso si solidifichi, lo si separa dal liquido acido sottostante (il quale agitato con etere può fornire qualche decigrammo di acido omocuminico), si lascia disseccare all' aria sopra carta e si scioglie negli eteri di petrolio lasciando in riposo per 12 ore circa la soluzione filtrata; in questo spazio di tempo si deposita da essa un po' di acido isopropilfenilglicolico, insolubile negli eteri di petrolio, che si separa per filtrazione e si distilla il solvente: resta l'acido omocuminico il quale si rapprende in una massa di cristalli prismatici, impregnata di piccole quantità d'olio che si allontanano per compressione fra carte. In questo stato pesa gr. 8 e si può adoperare per la maggior parte delle esperienze. Se lo si vuole perfettamente puro, si cristallizza dall' acqua bollente, operazione alquanto lunga a causa della piccolissima solubilità.

È molto solubile nei solventi ordinari eccetto che nell' acqua nella quale si scioglie poco anche a caldo; si deposita dalla soluzione acquosa in aghi sottili fusibili a 51-52°.

Il *sale di bario* fu ottenuto dall'acido e dal carbonato. È discretamente solubile e si separa dalla sua soluzione in prismi lamellari, a splendore vetroso, contenenti quattro molecole d'acqua.

Gr. 0,6041 di sale perdettero a 120-130° gr. 0,0765 di acqua e diedero gr. 0,2567 di solfato di bario; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$
Acqua	12,66	12,78
Bario	24,97	24,33

Il *sale di calcio*, preparato pure direttamente dall' acido e dal carbonato di calcio, è anch'esso discretamente solubile. Cristallizza in laminette microscopiche con tre molecole d'acqua.

Gr. 0,5068 di sale perdettero a 100° gr. 0,0596 di acqua e diedero gr. 0,1494 di solfato di calcio; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$
Acqua	11,76	12,05
Calcio	8,67	8,92

Il *sale di magnesio* è più solubile dei precedenti e pare che la sua solubità non cresca regolarmente colla temperatura, ma che diminuisca sino a un certo punto crescendo la temperatura, per aumentare in seguito nel modo consueto. Fu preparato dall'acido e carbonato, e cristallizza in mammelloni costituiti da minuti prismi lamellari contenenti quattro molecole d'acqua.

Gr. 0,5162 di sale perdettero a 120° gr. 0,0852 di acqua e diedero gr. 0,1392 di solfato di magnesio; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{13}O_2)_2Mg + 4H_2O$
Acqua	16,50	16,00
Magnesio	5,39	5,33

L'*etere metilico* si ebbe eterificando l'acido in soluzione in alcool metilico per mezzo dell'acido cloridrico. È liquido, non si solidifica in miscuglio di ghiaccio e sale e bolle a 255-257° (non corretta)

Gr. 0,3452 di sostanza diedero gr. 0,9511 di anidride carbonica e gr. 0,2764 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}O_2$
Carbonio	75,14	75,00
Idrogeno	8,89	8,33

L'*etere etilico* non si solidifica in miscuglio di ghiaccio e sale e bolle alla temperatura non corretta di 264-265°.

Gr. 0,3572 di sostanza diedero gr. 0,9913 di anidride carbonica e gr. 0,2971 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{18}O_2$
Carbonio	75,68	75,72
Idrogeno	9,24	8,73

Il *cloruro acido* fu ottenuto mescolando l'acido con la quantità teorica di percloruro di fosforo; la reazione avvenne già a freddo, la si completò scaldando per alcuni minuti a bagno maria e finalmente si distillò l'ossicloruro di fosforo senza spingere troppo oltre la distillazione per evitare di decomporre il prodotto. Restò così il cloruro come liquido pesante, che si decompone con acqua prontamente alla temperatura ordinaria. Senza ulteriore purificazione lo trasformammo in:

Amide. Si scioglie il cloruro nell'etere, si satura la soluzione con ammoniaca secca, la si lascia in riposo qualche ora e si filtra: l'amide, pochissimo solubile nell'etere, resta per la massima parte sul filtro assieme al cloruro ammonico, dal quale si separa trattando con acqua; svaporando poi la soluzione eterea resta ancora un po' di amide che si libera da piccole quantità di resine colle quali si trova mescolata, lavando con etere. Finalmente si cristallizza ripetutamente dalla benzina.

Un'altra volta l'abbiamo preparata scaldando l'etere metilico in tubi chiusi per 2 ore a 130° con ammoniaca alcoolica concentrata, ma questo metodo è meno conveniente del primo.

Gr. 0,2396 di sostanza diedero 17 cc. di azoto ($T = 22^0$ $H_0 = 736,4$) o gr. 0,0188342; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{15}NO$
Azoto	7,86	7,91

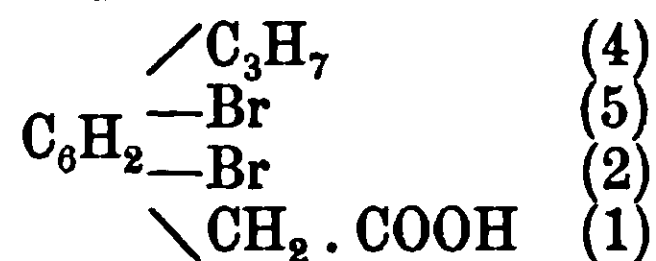
È insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio, si scioglie pochissimo nell'etere, meglio nella benzina e specialmente nell'alcool. Dalla benzina bollente si deposita in laminette esilissime ottagonali, fondenti a 170°.

Le ultime porzioni di cristallizzazione dell' amide contengono piccola quantità di una sostanza che, dopo ripetute cristallizzazioni dalla benzina, si presenta in prismi clineedrici aciculari, molto rifrangenti, fusibili a 104-107°. Non l'abbiamo avuta in tale quantità da poterla sottoporre ad analisi.

L'*anilide* dell'acido omocuminico si ebbe riscaldando sino all' ebollizione il cloruro con anilina in eccesso, lavando con acqua e acido cloridrico, agitando bene con soluzione di carbonato sodico la massa solida che si separava, e poi cristallizzandola diverse volte dagli eteri del petrolio.

È molto solubile in tutti i solventi ad eccezione dell'acqua, nella quale è insolubile a freddo, e degli eteri di petrolio, dove si scioglie discretamente a caldo e poco a freddo, e dai quali si separa in lamine fondenti a 104°.

Acido paradibromoomocuminico

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ -Br & (5) \\ -Br & (2) \\ CH_2.COOH & (1) \end{cases}$$

L' acido omocuminico agendo col bromo alla temperatura ordinaria dà un dibromoderivato.

Si aggiungono gr. 10 di bromo a gr. 5 di acido omocuminico polverizzato contenuto in un palloncino: l' acido si scioglie prontamente nel liquido, e nello stesso tempo comincia a svilupparsi acido bromidrico, e la temperatura del miscuglio s'innalza di alcuni gradi. Si lascia il tutto in riposo per 48 ore, durante le quali lo sviluppo di acido bromidrico continua in modo lento, si scaccia via con una corrente d'aria l'eccesso di bromo dalla massa oramai solida, e si cristallizza il prodotto, prima da un miscuglio di un volume di alcool con due di acqua curando che la soluzione non sia troppo concentrata (nel qual caso la sostanza si depositerebbe allo stato liquido), e poscia diverse volte dagli eteri di petrolio, sino a che il punto di fusione monta a 92°.

I. gr. 0,3542 di sostanza diedero gr. 0,5142 di anidride carbonica e gr. 0,1204 di acqua;

II. gr. 0,4162 di sostanza diedero gr. 0,4663 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{11}H_{12}Br_2O_2$
Carbonio	39,59	—	39,28
Idrogeno	3,77	—	3,57
Bromo	—	47,67	47,61

L'acido paradibromoomocuminico è insolubile nell'acqua, solubilissimo in tutti gli altri solventi, meno che negli eteri di petrolio, nei quali si scioglie abbastanza a caldo e poco a freddo. Dalla soluzione in questi ultimi si deposita in laminette fusibili a 92°.

La sua costituzione è messa in evidenza dalle esperienze di ossidazione che saranno descritte più tardi.

Il *sale di bario*, dall' acido e il carbonato, è poco solubile, e cristallizza in prismi aciculari contenenti cinque molecole d'acqua. Gr. 0,5258 di sale perdettero a 150° gr. 0,0552 di acqua e diedero gr. 0,1308 di solfato baritico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Br + 5H_2O$
Acqua	10,49	10,03
Bario	14,62	15,27

Il *sale di magnesio* è più solubile del precedente. Cristallizza in lamine con otto molecole di acqua.

I. gr. 0,5454 di sale perdettero a 120° gr. 0,0944 di acqua;

II. gr. 0,5517 di sale diedero gr. 0,0767 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Mg + 8H_2O$
Acqua	17,30	—	17,05
Magnesio	—	2,78	2,86

L' *etere metilico* è un liquido che non si solidifica in miscuglio di ghiaccio e sale. Bolle indecomposto alla temperatura non corretta di 325-326°.

Il *cloruro acido* fu ottenuto trattando l'acido colla quantità calcolata di percloruro di fosforo: la reazione avviene già a freddo ma si completa scaldando pochi minuti a bagno maria. Si tratta con acqua e si raccoglie il cloruro, che è un liquido incoloro,

molto pesante; non si solidificò restando due giorni nel vuoto in presenza di acido solforico.

L'amide si prepara saturando con ammoniaca secca la soluzione etere del cloruro e lasciando in riposo per alcune ore. Se s'impiega poco eterea, buona parte dell' amide resta mescolata col cloruro ammonico, e quindi il precipitato prodotto dall'ammoniaca si deve trattare con acqua per allontanare il cloruro ammonico; se però la quantità di etere è sufficiente, tutta l'amide vi si rinviene in soluzione. Si purifica cristallizzandola dall' acqua alcoolica o dagli eteri di petrolio.

Gr. 0,5154 di sostanza diedero 20 cc. di azoto (T=22° H_0=736,14) o gr. 0,0221277; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}Br_2NO$
Azoto	4,29	4,17

È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, cloroformio e benzina, poco nell' etere e negli eteri di petrolio. Da questi o dall' acqua alcoolica si separa in laminette splendenti, fusibili a 153°.

Ossidazione dell'acido dibromoomocuminico.

Per determinare la posizione degli atomi di bromo noll' acido dibromoomocuminico, lo abbiamo sottoposto ad ossidazione. I tentativi fatti con acido nitrico diluito non ci diedero buoni risultati, invece raggiungemmo lo scopo prefissoci adoperando come ossidante il permanganato potassico.

Gr. 1 dell' acido dibromoomocuminico si scioglie in 50 cc. di acqua ed alcune goccie di soluzione di idrato potassico; alla soluzione se ne va poco a poco aggiungendo una di gr. 1,5 di permanganato potassico (teoria 1,23) in 75 cc. d'acqua, tenendo sempre il liquido sopra un bagno maria caldo. Quando, dopo prolungato riscaldamento, non si osserva più decolorazione, si decompone l'eccesso di permanganato con alcune gocce d' alcool, si filtra, si precipita con acido cloridrico, ed il precipitato secco si fa bollire con eteri di petrolio che lo sciolgono parzialmente.

Da ogni 10 grammi di acido dibromoomocuminico si ottengono

circa gr. 9 di miscuglio, che generalmente contiene più dell'acido insolubile e meno di quello solubile negli eteri di petrolio.

L'acido solubile negli eteri di petrolio è un acido dibromocuminico; l'altro è un suo prodotto d'idrossilazione, cioè un acido paraossipropildibromobenzoico.

Acido dibromocuminico. — Per purificarlo si cristallizza da un miscuglio di acqua e alcool o dagli eteri di petrolio, dai quali si separa in prismi triclini fusibili a 149°.

Gr. 0,4046 di sostanza diedero gr. 0,4732 di bromuro d'argento; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}Br_2O_2$
Bromo	49,75	49,68

Esso è identico con l'acido paradibromocuminico fusibile a 148-149° ottenuto da uno di noi assieme con Crosa (V. questo fasc. p. 34) nel quale i due atomi di bromo si trovano tra loro in posizione para. A maggior conferma dell'identità ne abbiamo nitrato una piccola porzione ed ottenuto il nitroderivato fusibile a 199-200°.

Acido paraossipropilparadibromobenzoico. — Fu purificato per cristallizzazione da un miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool, dal quale si deposita in prismi clinoedrici fusibili a 214-215°. È insolubile negli eteri di petrolio, poco solubile nel cloroformio bollente.

I. gr. 0,6413 di sostanza diedero gr. 0,8378 di anidride carbonica e gr. 0,1956 di acqua;

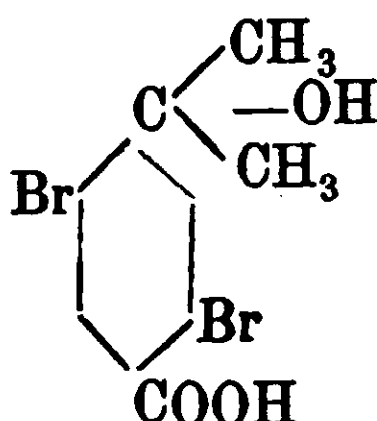
II. gr. 0,3745 di sostanza diedero gr. 0,4206 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{10}H_{10}Br_2O_3$
Carbonio	35,62	—	35,50
Idrogeno	3,38	—	2,95
Bromo	—	47,77	47,33

Questi risultati si accordano dunque con la composizione di un acido ossipropildibromobenzoico, e si deve concludere che, benchè in soluzione appena alcalina, una parte dell'acido paradibromoomocuminico si è contemporaneamente ossidata, trasformandosi il gruppo

$CH_2 . COOH$ in $COOH$, e idrossilata; quindi, poichè è conosciuta la posizione dei due atomi di bromo, la formula di struttura del nuovo composto sarà:

```
          CH3
        C< —OH
   Br/\  CH3
    |  |
    |  |Br
     \/
    COOH
```

Onde confermare questa formola, abbiamo fatto bollire per 3 ore in apparecchio a ricadere un po' della sostanza con acido cloridrico diluito (1 p. acido fumante e 2 p. acqua), con che, eliminandosi una molecola d' acqua, si avrebbe dovuto ottenere un acido non saturo. Il prodotto della reazione cambiò invero completamente di natura, diventò solubile negli eteri di petrolio e cristallizzato da essi si separò in prismi triclini, aventi l' aspetto dell' acido paradibromocuminico e, come esso, fusibili a 149°. In soluzione cloroformica non assorbì bromo alla temperatura ordinaria.

Gr. 0,2568 di sostanza diedero gr. 0,3030 di bromuro di argento; cioè su cento parti:

Bromo	50,19

mentre che, un acido non saturo, proveniente dall' eliminazione di una molecola d'acqua dalla sostanza fusibile a 214–215°, richiede:

Bromo	50,00

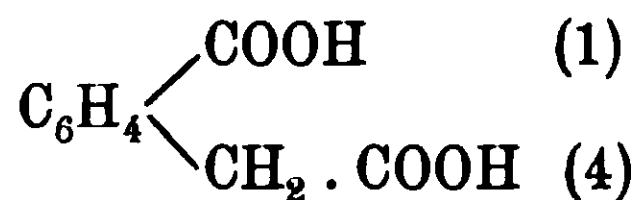
e l'acido dibromocuminico contiene:

Bromo	49,68

Malgrado la coincidenza tra i punti di fusione e la somiglianza nell'aspetto esterno del corpo in esame con l' acido paradibromocuminico, e malgrado che il primo non abbia decolorato la soluzione cloroformica di bromo, riteniamo, sino a prova contraria, che il nuovo acido sia non saturo e diverso perciò dal dibromocuminico. Una piccola quantità, della quale ancora disponevamo, l' abbiamo nitrato, e il nitrocomposto sembra realmente diverso

dall'acido nitrodibromocuminico (V. questo fascicolo p. 35) fusibile a 199-200° senza decomposizione, poichè si fonde invece attorno a 225° annerendosi. In ogni modo riprenderemo questo studio, che non abbiamo ora potuto completare per mancanza di materiale.

Acido omotereftalico.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{ll} COOH & (1) \\ CH_2 . COOH & (4) \end{array}\right.$$

L'acido nitrico diluito ossida facilmente l'acido omocuminico in acido omotereftalico, senza produrre quantità apprezzabili di acido tereftalico. Il modo più conveniente di operare è il seguente.

In un pallone connesso con refrigerante ascendente si mettono a bollire gr. 5 di acido omocuminico con 50 cc. di un miscuglio formato da 1 vol. di acido nitrico commerciale con 2 vol. di acqua; la reazione comincia subito e l'acido omocuminico si va sciogliendo nel liquido mano mano che si ossida. Quando non si vedono più goccioline oleose, cioè dopo 4 o 5 ore, s' interrompe l' operazione, nè conviene prolungarla oltre il necessario, onde evitare la produzione di prodotti nitrati. Col raffreddamento gran parte dell' acido omotereftalico si deposita cristallizzato, il rimanente resta in soluzione; si aggiunge acqua, si raccoglie su filtro la parte solida e si concentrano le acque acide a bagno maria sino a piccolissimo volume. Le ultime porzioni sono generalmente gialle per la presenza di piccole quantità di composti azotati.

Da gr. 5 di acido omocuminico si ottengono da 3,5 a 4 grammi di acido grezzo. Per purificarlo si cristallizza dall' acqua bollente, dalla quale in generale, dopo una o due cristallizzazioni si deposita incoloro, ma non di rado piccolissime quantità di composti nitrati lo accompagnano con insistenza, e se si vuole allontanarli conviene trasformare l'acido nell'etere metilico e saponificare questo con soluzione d'idrato sodico al 15 $^0/_0$; la saponificazione avviene in brevissimo tempo in apparecchio a ricadere.

Gr. 0,2305 di sostanza diedero gr. 0,5072 di anidride carbonica e gr. 0,1005 di acqua; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8O_4$
Carbonio	60,01	60,00
Idrogeno	4,84	4,44

L'acido omotereftalico si scioglie poco nell'acqua fredda, in buona quantità nella bollente e bene nell'alcool; è poco solubile nell'etere, appena o niente nel cloroformio, solfuro di carbonio, benzina ed eteri di petrolio. Dalla soluzione acquosa bollente si deposita in aghi o laminette fusibili a 237° sublimandosi parzialmente.

La sua composizione, le sue proprietà fisiche e quelle dei suoi derivati che saranno descritti qui sotto, son sufficienti a caratterizzarlo come un composto definito e ben diverso dall'acido tereftalico. La sostanza ottenuta da Paternò e Spica nell'ossidazione della propilisopropilbenzina e da loro considerata come acido omotereftalico (1) non era che acido tereftalico impuro (V. questo fascicolo p. 6).

Il *sale di bario*, ottenuto dall'acido e carbonato, è solubile nell'acqua e contiene una molecola d'acqua che non perde sino a 150°; per disidratarlo si deve portare a temperatura più elevata.

I. gr. 0,3796 di sale perdettero a 220° gr. 0,0224 di acqua;
II. gr. 0,4280 di sale diedero gr. 0,2968 di solfato baritico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_6O_4Ba+H_2O$
Acqua	5,90	—	5,40
Bario	—	40,72	41,14

L'*etere metilico* si prepara facilmente eterificando l'acido sciolto nell'alcool metilico con acido cloridrico. È un liquido che non si solidifica in miscuglio di ghiaccio e sale. Bolle alla temperatura non corretta di 300-302°.

L'*etere etilico* è anch'esso liquido non solidificabile nel miscuglio di ghiaccio e sale. Bolle alla temperatura non corretta di 312-313°. Come l'etere metilico, si saponifica facilmente per ebollizione con soluzione di idrato sodico al 15 %.

(1) Gazz. chim. 1877, VII, 364.

Gr. 0,3164 di sostanza diedero gr. 0,7682 di anidride carbonica e gr. 0,1975 di acqua; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{16}O_4$
Carbonio	66,21	66,10
Idrogeno	6,93	6,77

Il *cloruro acido* si decompone prontamente coll' acqua alla temperatura ordinaria ricostituendo l' acido primitivo. Per ottenerlo quindi si scaldò a bagno maria per pochi minuti l' acido omotereftalico colla quantità calcolata di percloruro di fosforo e si distillò dal miscuglio l'ossicloruro di fosforo. Il cloruro rimasto nel palloncino allo stato liquido, senza ulteriore purificazione e senza lasciarlo qualche giorno per constatare se si solidificava, fu trasformato in :

Amide. Il cloruro sciolto nell'etere si sottopone all' azione dell'ammoniaca secca, con che comincia tosto a depositarsi il cloruro ammonico assieme all'amido che è insolubile nell'etere. Si raccoglie su filtro, si lava con poca acqua resa alcalina con ammoniaca e, dopo disseccamento, si purifica sciogliendola in alcool metilico anidro bollente dal quale, pel raffreddamento, si separa come polvere amorfa. Se l'alcool metilico contiene dell'acqua, la solubilità dell'amido vi è maggiore.

Gr. 0,2347 di sostanza diedero 33 cc. di azoto ($T=23^0$ $H_0=734,04$) o gr. 0,0362673; cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}N_2O_2$
Azoto	15,45	15,73

È una polvere bianca, amorfa, alquanto solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool ordinario, un po' meno nel metilico, pochissimo o niente negli altri solventi. Si fonde a 236-237^0.

Ci riserbiamo di continuare lo studio dell'acido omotereftalico.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Sulla preparazione dell'acido bromidrico;

di M. FILETI e F. CROSA.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Poichè in questi ultimi tempi sono stati pubblicati diversi processi di preparazione dell'acido bromidrico, tendenti tutti a semplificare e rendere agevole questa operazione, crediamo opportuno di descrivere il modo nel quale noi abbiamo operato nel corso di questo anno per ottenere le quantità piuttosto rilevanti di acido che ci furono necessarie ad alcune ricerche.

Diciamo anzitutto che il metodo di Willgerodt (1) fondato sull'azione del bromo sulla benzina o sul toluene, e l'altro ancora più recente di Recoura (2) consistente nella decomposizione dell' idrogeno solforato col bromo, ci hanno dato risultati poco soddisfacenti e ben lontani da quelli indicati dai rispettivi autori.

Il metodo del quale noi ci siamo serviti non è nuovo poichè è fondato sull'azione del bromo sul fosforo rosso in presenza di acqua, ed abbiamo anzi trovato di grande utilità il mescolare sabbia al fosforo secondo il suggerimento di Linnemann (3). La sola modificazione che abbiamo apportato al processo ordinariamente in uso, e che basta a semplificare di molto la preparazione, è la sostituzione del fosforo rosso mescolato con amianto al fosforo ordinario per liberare il gas dai vapori di bromo; poichè facendo passare l'acido bromidrico attraverso una colonna formata da pezzetti di fosforo ordinario e di vetro umettati con soluzione dell' acido, quello in breve tempo, specialmente se la reazione va in fretta, si fonde, arrecando non lieve disturbo al regolare andamento dell'operazione.

Ecco il modo nel quale, secondo la nostra esperienza, conviene operare.

In un pallone munito di un tappo a due fori attraverso ai quali passano un imbuto a rubinetto e un tubo che serve all' uscita del gas, si mette un miscuglio di 1 p. di fosforo rosso, 2 p. di acqua

(1) Chem. Centr. 1889, II, 618.

(2) Comptes rendus 1890, CX, 784.

(3) Annalen 1872, 161, 198.

e tanta sabbia da formare una densa poltiglia; si fanno gocciolare dall'imbuto 10 p. di bromo, e l'acido bromidrico che, mescolato con vapore di bromo, si sviluppa con grandissima regolarità sia a freddo sia mantenendo sotto il pallone una piccola fiamma, si fa passare attraverso uno di quei cilindri di vetro che si sogliono adoperare per disseccare i gas con cloruro di calcio, riempito di amianto imbevuto con soluzione concentrata di acido bromidrico (o in mancanza di essa, ma certo meno vantaggiosamente, con soluzione diluita dello stesso acido o con acqua) e mescolato intimamente con buona quantità di fosforo rosso.

Un cilindro così preparato dura lungo tempo, e quando tutto il fosforo si è consumato, non c'è che da tirar fuori l' amianto già impregnato della soluzione bromidrica e mescolarlo con altro fosforo rosso.

Le più piccole tracce di vapore di bromo sono arrestate anche se lo sviluppo gassoso è molto rapido, e l' operazione va così regolarmente che, una volta avviata, si può abbandonarla a sè stessa, salvo ad agitare di tànto in tanto il contenuto del pallone.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Acidi nitrocimensolfonici;

II. memoria di G. ERRERA.

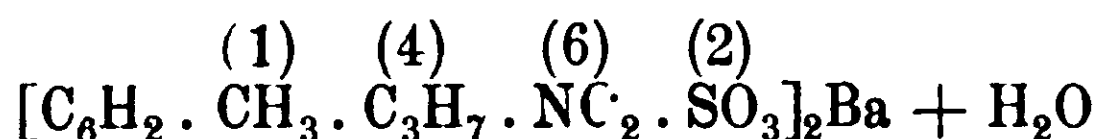
(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Nella mia prima nota sugli ncidi nitrocimensolfonici (1) descrissi il sale di bario dell' acido (a)-nitro-α-cimensolfonico come costituito da cristalli gialli che osservati però nel senso della maggior lunghezza presentano un colore rossastro. Ulteriori ricerche mi hanno però dimostrato che la tinta rossa ad altro non è dovuta che a traccie di sostanzo eterogenee, poichè il sale perfettamente puro si presenta in nghi sottili allungati setacei di

(1) Gazz. chim. XIX, 533.

color giallo assai chiaro le cui soluzioni acquose non si arrossano sotto l'influenza della luce.

Per liberare il sale rossastro dalla sostanza colorante che lo inquina non basta la cristallizzazione, ma è necessario trasformarlo nel sale di magnesio trattandolo colla quantità strettamente necessaria di solfato di magnesio, cristallizzare questo e ritrasformarlo in sale di bario per ebollizione con acqua di barite. Dell' (a)-nitro-α-cimensolfonato di bario così purificato feci due determinazioni d' acqua che mi diedero valori quasi coincidenti con quelli richiesti dalla formula già assegnatagli nella precedente memoria cioè:

$$\overset{(1)}{[C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . \overset{(6)}{C_3H_7} . \overset{(2)}{NO_2} . SO_3]_2Ba + H_2O$$

I. gr. 1,6486 di sale riscaldato verso i 160° perdettero gr. 0,0437 d'acqua;

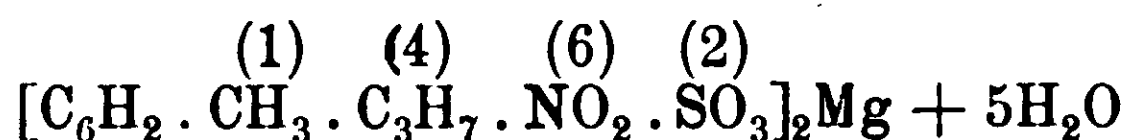
II. gr. 3,0844 di sale perdettero nelle stesse condizioni gr. 0,0831 d'equa.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Ba + H_2O$
	I.	II.	
H_2O	2,65	2,69	2,68

Nelle analisi riportate nella precedente memoria la quantità di acqua rimase sempre un po' inferiore a quella richiesta dalla teoria, oscillando essa tra 2,26 e 2,48 %.

Il sale di magnesio preparato dal sale di bario perfettamente puro invece che sotto forma di mammelloni biancastri a struttura cristallina, come fu detto nella prima memoria, si separa in grossi cristalli tavolari bene sviluppati di color giallo chiaro, del resto le nuove analisi confermano la formula:

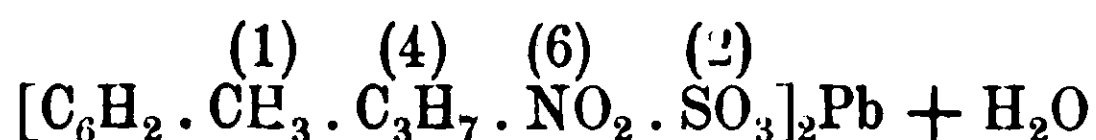
$$\overset{(1)}{[C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . \overset{(6)}{C_3H_7} . \overset{(2)}{NO_2} . SO_3]_2Mg + 5H_2O$$

I. gr. 1,2678 di sale riscaldato da 160-170° perdettero gr. 0,1783 d'acqua;

II. gr. 0,5190 di sale perdettero nelle stesse condizioni gr. 0,0705 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Mg + 5H_2O$
H_2O	14,06	14,05	14,28

Del medesimo acido (a)-nitro-α-cimensolfonico ho poi preparato alcuni altri sali. Quello di piombo fu ottenuto decomponendo [il sale di bario in soluzione acquosa con acido solforico in leggièro eccesso, facendo bollire con carbonato di piombo puro, filtrando e svaporando fino a cristallizzazione. Si presenta in aghi giallo-chiari molto analoghi a quelli del sale di bario, cristallizza come questo con una molecola d'acqua, ha quindi la formula:

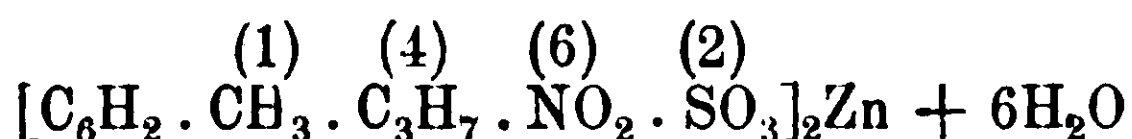
$$[C_6H_2 . \overset{(1)}{CH_3} . \overset{(4)}{C_3H_7} . \overset{(6)}{NO_2} . \overset{(2)}{SO_3}]_2Pb + H_2O$$

come dalla seguente analisi:

gr. 0,9614 del sale riscaldato da 160-170° perdettero gr. 0,0241 d'acqua e quindi per aggiunta d'acido solforico diedero gr. 0,3909 di solfato di piombo.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Pb + H_2O$
H_2O	2,51	2,43
Pb	27,78	27,94

Il sale di piombo fu trasformato in quello di zinco precipitando il piombo coll' idrogeno solforato e saturando con carbonato di zinco puro il liquido liberato prima per ebollizione dall'eccesso di acido solfidrico. Il sale di zinco cristallizza dall' acqua in grosse tavole rombiche, quasi rettangolari di color giallo pallido, contiene sei molecole d'acqua ed ha quindi la formula:

$$[C_6H_2 . \overset{(1)}{CH_3} . \overset{(4)}{C_3H_7} . \overset{(6)}{NO_2} . \overset{(2)}{SO_3}]_2Zn + 6H_2O$$

come dalle seguenti analisi:

I. gr. 1,3221 di sale riscaldato da 170-180° perdettero gr. 0,2073 d'acqua;

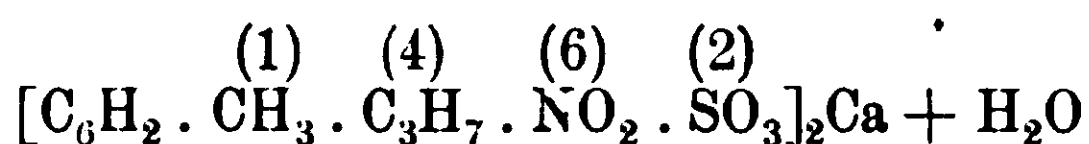
II. gr. 0,9078 di sale perdettero gr. 0,1422 d'acqua e diedero per

precipitazione con carbonato sodico e successiva calcinazione gr. 0,1060 d'ossido di zinco.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Zn + 6H_2O$
	I.	II.	
H_2O	15,68	15,66	15,67
Zn	—	9,37	9,43

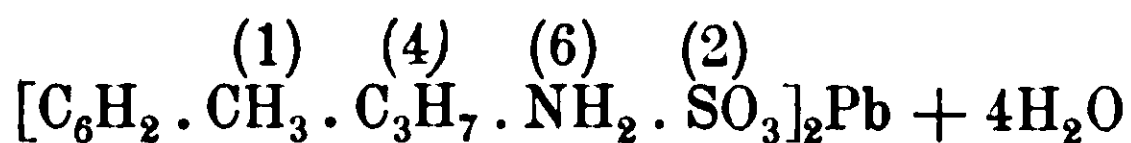
Il sale di calcio fu preparato in modo analogo a quello di zinco partendo dal nitrocimensolfonato di piombo; cristallizza dall'acqua in laminette giallo-chiare corrispondenti alla formula:

$$[C_6H_2 . \overset{(1)}{CH_3} . \overset{(4)}{C_3H_7} . \overset{(6)}{NO_2} . \overset{(2)}{SO_3}]_2Ca + H_2O$$

I. gr. 1,1078 del sale perdettero a 200° gr. 0,0318 d'acqua;
II. „ 1,5210 „ „ „ „ 0,0490 „
III. „ 1,0818 di sale diedero per trattamento con acido solforico gr. 0,2608 di solfato di calcio;
IV. gr. 0,5878 del sale fornirono gr. 0,1322 di solfato di calcio;
V. „ 0,9408 „ „ „ 0,2229 „ „

E su cento parti:

	trovato					calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Ca + H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O	2,87	3,22	—	—	—	3,13
Ca	—	—	7,09	6,62	7,15	6,97

Dell' acido (a)-amido-α-cimensolfonico ho potuto preparare un sale ben cristallizzato, quello cioè di piombo, facendo bollire l'acido in soluzione acquosa con carbonato di piombo. Cristallizza in mammelloni rossi, molto voluminosi costituiti dall' aggruppamento di cristalli aciculari. Due determinazioni di piombo fatte con metodi diversi, la prima cioè per via secca trasformando il sale in solfato per riscaldamento in crogiuolo con acido solforico, la seconda per via umida precipitando la soluzione acquosa del sale con bicromato potassico, mi diedero risultati concordanti e che conducono alla formula:

$$\overset{(1)}{[C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . \overset{(6)}{C_3H_7} . \overset{(2)}{NH_2} . SO_3]_2Pb + 4H_2O$$

I. Da gr. 0,8470 di sale risultarono gr. 0,3475 di solfato di piombo;

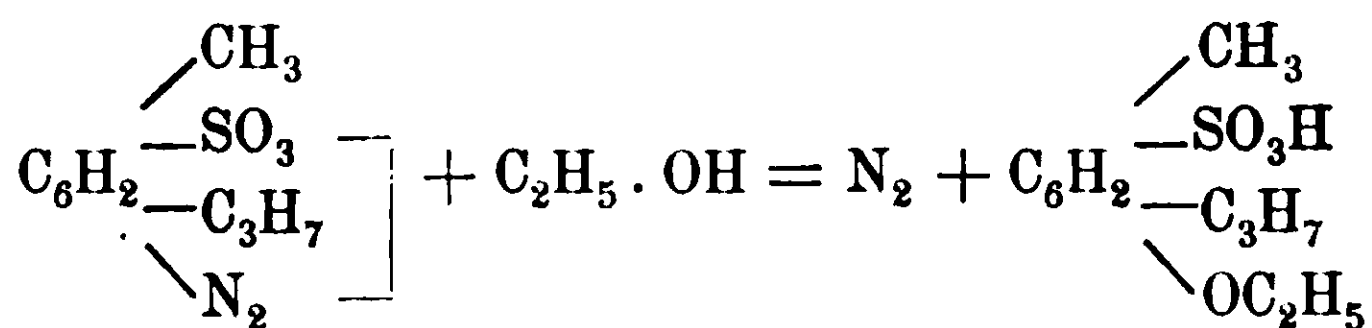
II. Da gr. 0,6926 di sale risultarono gr. 0,3064 di cromato di piombo.

E su cento parti:

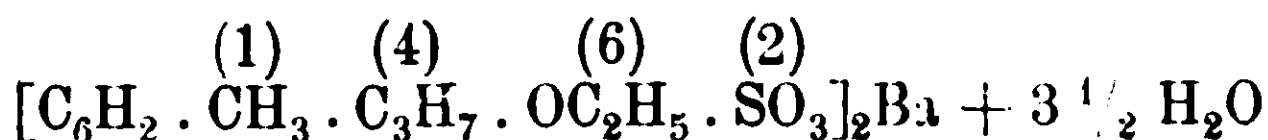
	trovato		calcolato por $C_{20}H_{28}N_2S_2O_6Pb + 4H_2O$
	I.	II.	
Pb	28,03	28,31	28,16

In quanto all'acqua non riuscii a risultati soddisfacenti poichè il sale incomincia già a decomporsi alla temperatura alla quale perderebbe tutta l'acqua.

Il medesimo acido fu da mè trasformato nel corrispondente diazocomposto, come fece Widman col l'isomero cimidinsolfonico (1), sospendendolo cioè nell' alcool raffreddato con ghiaccio e facendo passare acido nitroso fino a soluzione quasi completa. Aggiungendo etere in grande eccesso l'acido (a)–diazo-α-cimensolfonico si separa sotto forma di fiocchi bianchi costituiti da finissimi aghi. Quest'acido trattato con alcool assoluto si decompone rapidamente con viva effervescenza e ne risulta, come per quello di Widman, l'acido (a)-ossietil-α-cimensolfonico in virtù della reazione seguente:

$$C_6H_2 \begin{matrix} / CH_3 \\ — SO_3 \\ — C_3H_7 \\ \backslash N_2 \end{matrix} \Big] + C_2H_5 . OH = N_2 + C_6H_2 \begin{matrix} / CH_3 \\ — SO_3H \\ — C_3H_7 \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix}$$

Svaporando il solvente e saturando il residuo con carbonato di bario risulta il sale di bario corrispondente il quale cristallizza dall'acqua in laminette a splendore argentino ed è a freddo poco solubile.

L'analisi diede numeri che conducono alla formula:

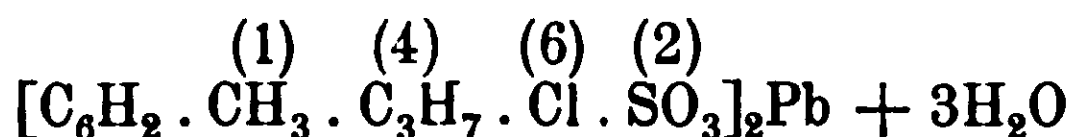
$$\overset{(1)}{[C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . \overset{(6)}{C_3H_7} . \overset{(2)}{OC_2H_5} . SO_3]_2Ba + 3\,^1/_2\,H_2O$$

(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XIX, 246.

Infatti gr. 0,2314 del sale perdettero a 160° gr. 0,0205 d'acqua e diedero dopo trattamento con acido solforico gr. 0,0748 di solfato di bario.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{34}S_2O_8Ba + 3\frac{1}{2} H_2O$
H_2O	8,86	8,82
Ba	19,01	19,19

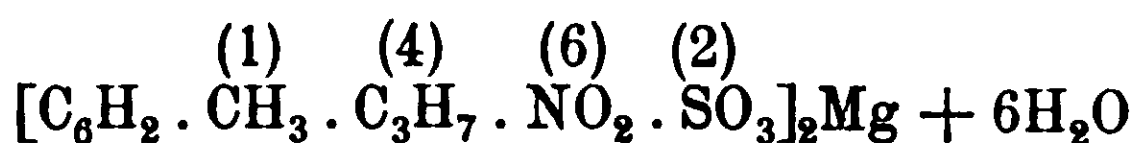
Dell' acido (a)-cloro-α-cimensolfonico finalmente ho preparato il sale di piombo partendo dal sale di bario già descritto nella prima memoria. Questo sale cristallizza dall' acqua in laminette incolore splendenti e la analisi condusse alla formula:

$$[\overset{(1)}{C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . C_3H_7 . \overset{(6)}{Cl} . \overset{(2)}{SO_3}]_2Pb + 3H_2O$$

I. gr. 1,1133 perdettero a 170° gr. 0,0800 d'acqua;
II. gr. 0,2758 diedero gr. 0,1179 di cromato di piombo.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}Cl_2S_2O_6Pb + 3H_2O$
H_2O	7,19	7,14
Pb	27,36	27,38

Alla fine della prima memoria ho accennato come dalle acque madri di cristallizzazione dell' (a)-nitro-α-cimensolfonato di bario si possa mediante trattamento colla quantità necessaria di solfato di magnesio, determinare la separazione di un nuovo sale di magnesio diverso del precedente poichè cristallizza con sei molecole d'acqua, corrisponde cioè alla formula:

$$[\overset{(1)}{C_6H_2} . \overset{(4)}{CH_3} . C_3H_7 . \overset{(6)}{NO_2} . \overset{(2)}{SO_3}]_2Mg + 6H_2O$$

Alle analisi già riportate aggiungo due nuove determinazioni d'acqua.

I. gr. 1,2576 del sale portato da 180-190° perdettero gr. 0,2085 d'acqua;

II. gr. 0,9961 del sale perdettero nelle stesse condizioni gr. 0,1641 d'acqua.

E sa cento parti:

	trovato		calcelato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Mg + 6H_2O$
	I.	II.	
H_2O	16,58	16,47	16,67

Il sale di bario fu già descritto nella nota precedente e corrisponde alla formula

$$[C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . NO_2 . SO_3]_2Ba + 5H_2O$$

Aggiungo qui alcune nuove analisi le quali confermano i risultati già ottenuti.

I. Da gr. 2,1015 del sale riscaldato a 145^0 risultarono gr. 0,2580 d'acqua;

II. Da gr. 1,3602 del sale risultarono gr. 0,1622 d'acqua;

III. „ 3,4460 „ „ „ 0,4172 „

IV. „ 2,1638 „ „ „ 0,2568 „

E su cento parti:

	trovato				calcolato per $C_{20}H_{24}N_2S_2O_{10}Ba + 5H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
H_2O	12,28	11,93	12,11	11,87	12,11

Dal sale di bario ho poi preparato i sali di piombo, di zinco e di calcio cogli stessi metodi seguiti pei corrispondenti composti dell'acido (a)-nitro-α-cimensolfonico.

Il sale di piombo:

$$[C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . NO_2 . SO_3]_2Pb + 5H_2O$$

cristallizza in piccoli aghi appena giallastri. L'analisi diede risultati concordanti con quelli richiesti dalla formula sopra scritta.

Gr. 1,6790 del sale riscaldato verso i 160^0 perdettero gr. 0,1824 d'acqua, sciolti quindi nell'acqua e sottoposti all'idrogeno solforato diedero gr. 0,4974 di solfuro di piombo e su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{21}N_2S_2O_{10}Pb + 5H_2O$
H_2O	10,86	11,07
Pb	25,65	25,46

Il sale di zinco cristallizza in piccoli aghi quasi incolori corrispondenti alla formula:

$$[C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . NO_2 . SO_3]_2Zn + 6H_2O$$

I. gr. 1,3187 del sale perdettero da 160-170° gr. 0,2084 d'acqua;
II. „ 0,5878 „ „ „ „ 0,0927 „
III. „ 0,4088 diedero mediante precipitazione con carbonato sodico e successiva calcinazione gr. 0,0488 di ossido di zinco.

E su cento parti:

	trovato I.	II.	III.	calcolato per $C_{20}H_{21}N_2S_2O_{10}Zn + 6H_2O$
H_2O	15,80	15,77	—	15,67
Zn	—	—	9,57	9,43

Il sale di calcio cristallizza anch' esso in aghetti quasi incolori della formula:

$$[C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . NO_2 . SO_3]_2Ca + 9H_2O$$

I. gr. 1,0260 del sale perdettero a 185° gr. 0,2273 d'acqua;
II. „ 0,7037 „ „ „ „ 0,1606 „
III. „ 0,5402 di sale perdettero gr. 0,1194 d' acqua e diedero trattati con acido solforico gr. 0,1032 di solfato di calcio.

E su cento parti:

	trovato I.	II.	III.	calcolato per $C_{20}H_{21}N_2S_2O_{10}Ca + 9H_2O$
H_2O	22,15	22,82	22,10	22,56
Ca	—	—	5,62	5,57

Come si vede, tutti questi sali che distingueremo preponendo al loro nome la lettera β, tranne quello di zinco, differiscono dai corrispondenti dell' acido (a)-nitro-α-cimensolfonico, e se tra i due di magnesio la differenza è piccola poichè si limita ad una mole-

cola d'acqua, è assai forte invece tra quelli di bario, di piombo e di calcio nei quali la differenza sale rispettivamente a quattro, quattro ed otto molecole d'acqua ed è tale da escludere qualsiasi dubbio sulla non identità delle due serie di composti.

Per determinare la struttura dell'acido corrispondente a questi nuovi sali risolsi di seguire la via percorsa per l'(a)-nitro-α-cimensolfonico, ridurlo cioè e sostituire quindi al gruppo amidico il cloro. Operai la riduzione coll'idrogeno solforato precisamente col metodo descritto nella prima memoria e con mia sorpresa giunsi ad un acido che presenta tutte le proprietà dell' (a)-amido-α-cimensolfonico. È com' esso quasi insolubile nell'alcool, abbastanza solubile nell'acqua calda, poco nella fredda, cristallizza com' esso con una molecola d' acqua in prismi duri, fragili, splendenti, incolori o leggermente colorati in bruno, non fonde ma riscaldato sopra una lamina di platino si decompone carbonizzandosi. Diede all' analisi i risultati seguenti che conducono alla formula:

$$C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . NH_2 . SO_3H + H_2O$$

I. gr. 1,5920 riscaldati per alcune ore a 170^0 in una corrente di aria secca perdettero gr. 0,1215 d'acqua;

II. gr. 0,3160 di sostanza fornirono cmc. 15,2 d'azoto alla temperatura di 22^0 ed alla pressione ridotta a 0^0 di 735 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NSO_3 + H_2O$
H_2O	7,63	7,29
N	5,32	5,67

Col metodo di Sandmeyer, trattando cioè quasi alla temperatura di ebollizione con acido nitroso, l'amidoacido sospeso in una soluzione cloridrica di cloruro ramoso (per i particolari nel modo di operare rimando alla prima memoria) ottenni un cloroacido e da questo un sale di bario che appare anch' esso assolutamonte identico all' (a)-cloro-α-cimensolfonato di bario. Cristallizza com' esso in sottili lamine incolore e possiede la formula

$$[C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Cl . SO_3]_2Ba + 3H_2O$$

come dalle seguenti analisi:

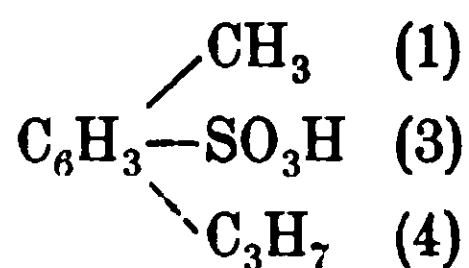
I. gr. 1,1035 del sale perdettero riscaldati a 150° gr. 0,0880 d'acqua;

II. Da gr. 0,7316 di sale risultarono gr. 0,0562 d'acqua e gr. 0,2453 di solfato di bario.

E su cento parti:

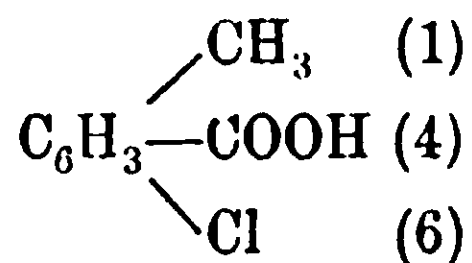
	trovato		calcolato per $C_{20}H_{21}Cl_2S_2O_6Ba + 3H_2O$
	I.	II.	
H_2O	7,97	7,68	7,87
Ba	—	19,71	19,97

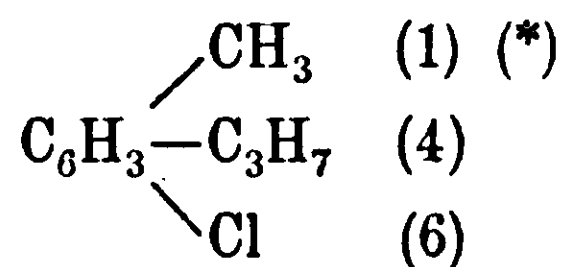
Per decidere se l' identità del nuovo amidoacido e del sale di bario del nuovo cloroacido coi corrispondenti derivati dall' acido (a)-nitro-α-cimensolfonico esistesse realmente, o se si trattasse d'una coincidenza puramente accidentale, non mi rimaneva altra via che eliminare dapprima il gruppo solfonico dal cloroacido per determinare a quale dei due clorocimeni isomeri si fosse per giungere, eliminare quindi da un' altra porzione dello stesso cloroacido il cloro per cadere nell'uno, o nell'altro dei due acidi cimensolfonici. E questa seconda ricerca era tanto più necessaria inquantochè, essendo partito, per la nitrazione primitiva, non dall'acido α-cimensolfonico puro, ma dal miscuglio dei due e ottenendosi i sali β in quantità assai minore degli altri, non era fuor di ragione il supporre che essi provenissero dal solfoacido β

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ SO_3H & (3) \\ C_3H_7 & (4) \end{cases}$$

il quale, come è noto, si forma appunto in quantità assai minore dell'altro quando si discioglie il cimene nell' acido solforico concentrato. Tale ricerca che non avrebbe presentato per sè stessa difficoltà alcuna qualora avessi avuto a disposizione una quantità sufficiente del cloroacido mi riuscì invece imperfettamente per le quantità minime di sostanza sulle quali dovetti operare. Ad ogni modo giudico non inutile riferire i risultati ottenuti ad onta che essi non presentino garanzia di sufficiente sicurezza.

Per eliminare il gruppo solfonico riscaldai pochi decigrammi

dell'acido clorocimensolfonico in tubo chiuso verso i 180⁰ con acido cloridrico fumante. Distillando il prodotto della reazione in una corrente di vapor d'acqua ottenni una piccolissima quantità di clorocimene che ossidato con acido nitrico, densità 1,29, mi diede un acido fusibile verso i 195⁰. Pare quindi si tratti dell' acido metacloroparatoluico

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ COOH & (4) \\ Cl & (6) \end{cases}$$

e che il clorocimene sia perciò quello dal cimene della formula

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1)\ (*) \\ C_3H_7 & (4) \\ Cl & (6) \end{cases}$$

Sottoposi un' altra piccola porzione del cloroacido all' azione dell' amalgama di sodio riscaldando per parecchi giorni a bagno maria; neutralizzai quindi con acido cloridrico, evaporai a secco ed estrassi il residuo con alcool assoluto per disciogliere il cimensolfonato sodico formatosi. Scacciato l'alcool aggiunsi la quantità d'acido solforico teoricamente necessaria a spostare l'acido, portai di nuovo a secco, trattai di nuovo con alcool per disciogliere l'acido posto in libertà e lo saturai quindi con carbonato di bario. Concentrando il liquido ottenni alcuni cristalli di sapore amaro e che aveano tutta l' apparenza dell' α-cimensolfonato di bario. Dal sale preparai l' amide, trattandolo con pentacloruro di fosforo, aggiungendo acqua al prodotto della reazione e riscaldando quindi in tubo chiuso a 100⁰ con ammoniaca alcoolica il cloruro del radicale. Risultò un'amide che cristallizza dall' acqua in laminette sottili incolore fondenti a 108⁰, temperatura assai vicina a quella alla quale, fonde l'amide dell'acido α-cimensolfonico (112⁰ secondo Jacobsen, 115,5⁰ secondo Kelbe). I pochi cristalli che mi rimanevano, arroventati con calce mi diedero leggiera la reazione del cloro, ma è possibile che questa sia dovuta ad impurità introdotte

(*) Fileti e Crosa—Gazzetta chim. XVI, 287—XVIII, 298.

dal pentacloruro, parendomi difficile che la riduzione del cloroacido coll' amalgama di sodio protratta per parecchi giorni sia rimasta incompleta. È probabile quindi che l'amide da mè ottenuta coincida realmente con quella dell'acido α-cimensolfonico.

Stando così le cose, il cloroacido e l' amidoacido β sarebbero veramente identici a quelli descritti nella prima memoria e in tal caso riesce arduo spiegare come da due serie differenti di sali, le quali, apparentemente almeno, provengono da due nitrosolfoacidi diversi si giunga ad uno stesso amidoacido. Che si tratti di un caso di dimorfismo mi pare difficile perchè malgrado i tentativi fatti non sono mai riuscito a trasformare un sale nel corrispondente contenente l' acqua di cristallizzazione in quantità diversa. Ammettere una trasformazione parziale del propile del cimene in isopropile nell'atto della nitrazione è pure una ipotesi poco verosimile, poichè bisognerebbe poi supporre una ritrasformazione sotto l'influenza dell'idrogeno solforato per spiegare la identità dei due amidoacidi.

Ad ogni modo ogni ipotesi sarebbe prematura e non abbastanza fondata, poichè, lo ripeto, le ricerche per determinare la struttura del cloroacido furono eseguite su quantità troppo esigue di sostanza, e da risultati necessariamente incerti non si possono trarre conseguenze certe; quindi la identità dei due cloroacidi e dei due amidoacidi non si può ancora ritenere come sufficientemente dimostrata. Il problema del resto si potrà facilmente risolvere lavorando su quantità maggiori di quelle da me adoperate.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Azione del cloruro di cromile sul cimene;

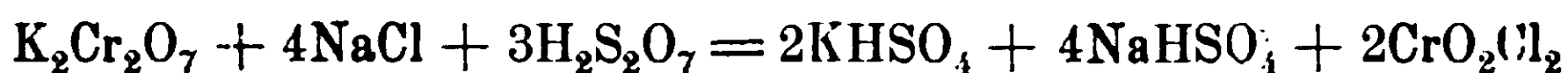
di G. ERRERA.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

In una nota preliminare pubblicata lo scorso anno in questa Gazzetta (XIX, 528) dissi delle ragioni che mi indussero a riprendere lo studio della azione del cloruro di cromile sul cimene, delle

previsioni che si poteano fare sul modo possibile di procedere della reazione e accennai pure brevemente ad alcuni risultati ottenuti, riserbandomi a completarli e ad estenderli in seguito. In questa memoria mi propongo appunto di esporre diffusamente le conclusioni alle quali sono giunto, conclusioni che in parte confermano, in parte infermano quanto fu riferito nella nota preliminare.

Il cloruro di cromile necessario alle esperienze fu preparato secondo le indicazioni di Etard (1), facendo cioè agire la quantità teoretica d'acido solforico fumante sopra un miscuglio di cloruro di sodio e bicromato potassico secondo la equazione:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2S_2O_7 = 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 2CrO_2Cl_2$$

I due sali si fondono insieme e quindi la massa rotta in frammenti non troppo piccoli si introduce in un' ampia storta tubulata in modo da occuparne appena il terzo. L'acido solforico si versa poco a poco mediante un imbuto a chiavetta, fisso con un tappo alla tubulatura della storta; per moderare la reazione eccessivamente violenta è bene tenere in principio la storta immersa in un bagno d'acqua fredda che si toglie e si sostituisce con un bagno di sabbia quando alla fine si riscalda per completare la reazione. Si deve pure evitare che il miscuglio dei due sali sia in polvere, chè altrimenti l'acido non arriva sino al fondo della storta e una parte della sostanza sfugge alla reazione. Osservando tutte queste cautele si giunge ad ottenere fino al 75 % del rendimento teorico.

Il cloruro di cromile fu fatto agire sul cimene dalla canfora nel modo indicato da Richter e Schüchner (2) sciogliendo cioè 15 grammi dell' idrocarburo (1 molecola) in 150 gr. di solfuro di carbonio e aggiungendovi poco a poco 34,2 grammi di cloruro di cromile (2 molecole) diluito con 350 di solfuro di carbonio. Si decompose con acqua il prodotto di addizione, alla sostanza oleosa separatasi si aggiunse quel po' che fu estratto dalle acque per distillazione in una corrente di vapore, previa aggiunta di anidride solforosa per ridurre l' acido cromico, si scacciò quindi il

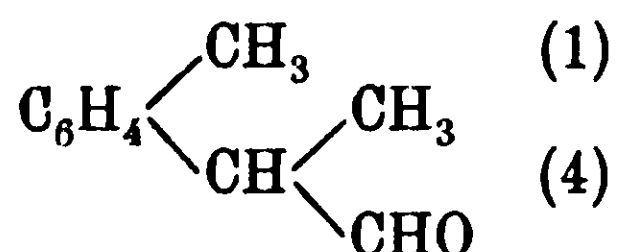
(1) Ann. de Chimie et de Phys. [5] 22, 220.

(2) Berichte der deutschen chem. Gesell. XVII, 1931.

solfuro di carbonio che ancora rimaneva e si agitò con soluzione concentrata di bisolfito sodico. La combinazione fu solo parziale, il composto col bisolfito venne lavato perfettamente con alcool e con etere e quindi decomposto con carbonato sodico. La parte sfuggita alla azione del bisolfito venne ripetutamente agitata con nuovo bisolfito per acquistare la certezza che tutta la parte scombinabile fosse completamente eliminata e quindi sottoposta a distillazione frazionata.

I.

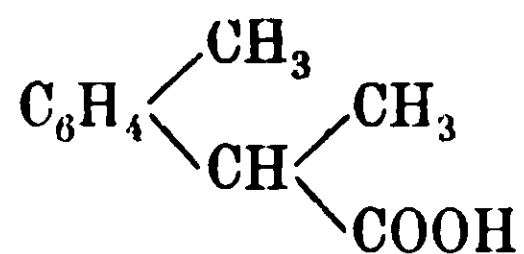
Liquido rigenerato dalla combinazione col bisolfito.
Aldeide parametilidratropica

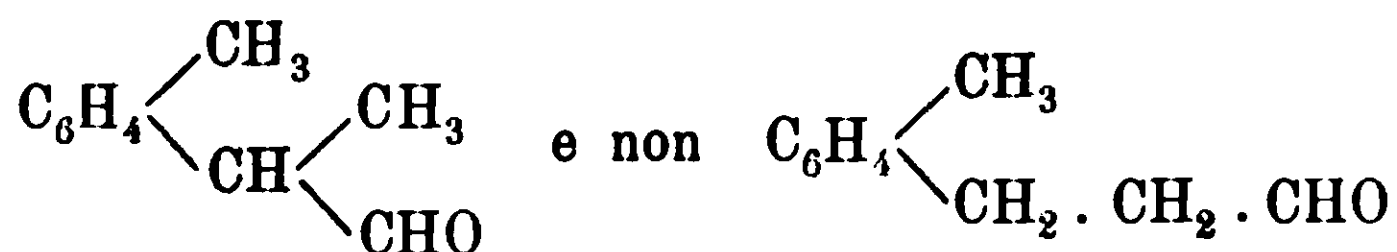
$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \quad (1) \\ CH \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CHO \end{array} \right. \quad (4) \end{array} \right.$$

Il liquido così ottenuto bolle a 233-234^0 e corrisponde nelle sue proprietà al composto descritto di Richter e Schüchner (loco citato), però anche dopo averlo lasciato per parecchi mesi esposto all'aria non potei osservare la separazione dei cristalli accennata dagli autori suddetti. Poichè Richter e Schüchner ossidando quest'aldeide con acido nitrico e con permanangato potassico non aveano potuto ottenere che acido paratoluico nel primo caso, tereftalico nel secondo, e poichè la ossidazione con ossido di argento era ad essi riuscita difficilmente, tentai ricorrere al nitrato d'argento in soluzione ammoniacale, ma non ebbi che risultati negativi. Pensai allora di giungere al desiderato acido seguendo una via indiretta e fu appunto mentre io m'occupava di queste ricerche che mi pervenne il fascicolo di aprile 1890 del Berichte (1) con una memoria di Miller e Rohde sul medesimo argomento.

Essi riuscirono ad ossidare l'aldeide facendola bollire per più giorni in soluzione alcoolica con ossido d'argento e a preparare così un acido fondente da 40-41^0 il quale possiede la composizione richiesta dalla formula C_9H_{11} . COOH. Ora poichè quest'acido non

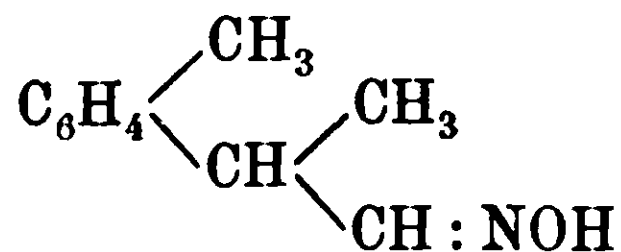
(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XXIII, 1075.

ha le proprietà nè del cuminico, p. f. 116,5^0, nè dell'isocuminico p. f. 140^0 nè del parametilidrocinnamico p. f. 116^0, esso non può essere secondo gli autori suddetti che il parametilidratropico

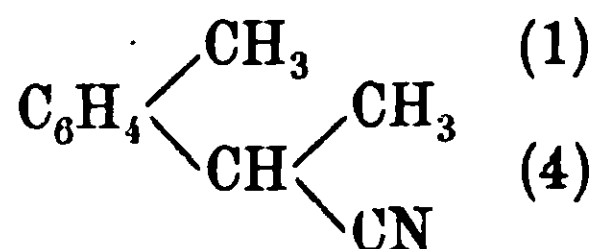
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ COOH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

e quindi all'aldeide di Richter e Schüchner compete la formula

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CHO\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \text{e non} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_2\,.\,CH_2\,.\,CHO\end{array}\right.$$

Ai medesimi risultati sono giunto io pure seguendo il metodo indiretto più sopra accennato, metodo che ha il vantaggio su quello di Miller e Rohde di essere più rapido e di caratterizzare sicuramente come aldeide il liquido combinabile col bisolfito, escludendo la possibilità che esso sia un chetone.

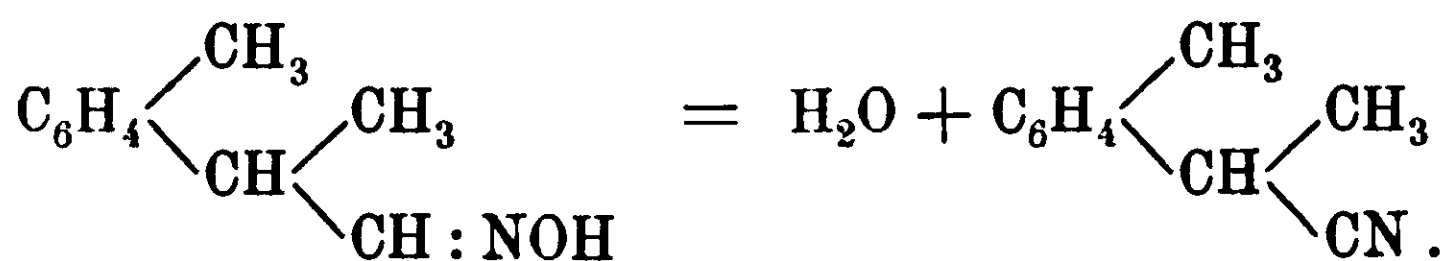
A tale scopo preparai dall' aldeide l' aldossima corrispondente aggiungendo ad una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina la quantità di carbonato di sodio teoricamente necessaria a porre in libertà la base, quindi l' aldeide e finalmente alcool fino ad ottenere un liquido limpido. Dopo un giorno di riposo a temperatura ordinaria, scacciai l'alcool a bagno maria e l'aldossima

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH:NOH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

rimase sotto forma d'un liquido incoloro, oleoso, pesante, insolubile nell'acqua e che non sono riuscito a far cristallizzare.

Parametilidratroponitrile

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3 \quad (1)\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CN\end{array}\right. \quad (4)\end{array}\right.$$

L'aldossima fu separata dall' acqua agitandola con etere, la so-

luzione eterea fu accuratamente asciugata su cloruro di calcio e, dopo scacciato l' etere, al residuo greggio fu aggiunto un eccesso di anidride acetica. Avvenne immediatamente all'atto della miscela, una reazione energica accompagnata da forte svolgimento di calore e dal colorarsi in bruno del liquido e la reazione fu completata facendo bollire il liquido a ricadere per circa un'ora. È noto in seguito agli studî di V. Meyer e dei suoi allievi (1) che, tranne rarissime eccezioni, le aldossime trattate con anidride acetica, o con cloruro di acetile, perdono una molecola d'acqua trasformandosi nei cianuri corrispondenti, mentre per le acetossime avviene sostituzione dell'acetile all'idrogeno ossimidico e si formano quindi derivati acetilici. Nel mio caso la reazione avviene nel primo modo, si elimina cioè una molecola d'acqua secondo la equazione:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH:NOH\end{array}\right.\end{array}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CN\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

fatto questo che dimostra con certezza quasi assoluta la natura aldeidica del composto di Richter e Schüchner.

Il prodotto della reazione fu precipitato con acqua, lavato con carbonato di sodio, asciugato su cloruro di calcio e rettificato; tolti pochi prodotti superiori la massima parte del liquido distillò tra 245-250^0 e dopo alcune distillazioni frazionate il punto di ebollizione si fissò tra 246,5 e 247,5^0. L' analisi diede i risultati seguenti:

da gr. 0,3946 di sostanza risultarono gr. 0,2852 d'acqua e gr. 1,1957 di anidride carbonica.

E su cento parti:

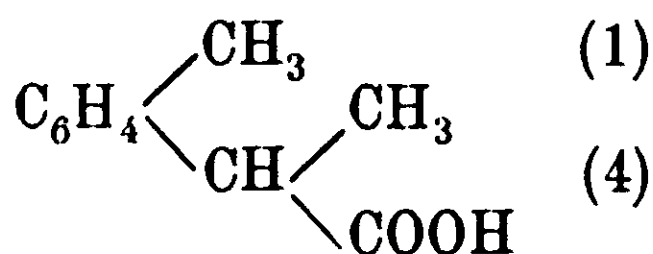
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}N$
C	82,64	82,76
H	8,03	7,59

Il cianuro di paratolilmetilcarbinile, o parametilidratroponitrile (2)

(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XIX, 1613 — XX, 501, 507.

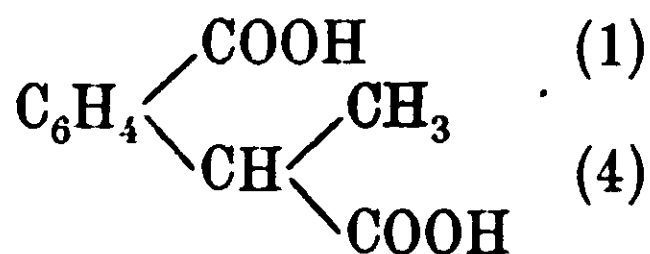
(2) Il primo nome proviene dal considerare il composto come derivante dal paratolilmetilcarbinolo $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CHOH.CH_3\end{array}\right.$; il secondo dall'essero il nitrile dell'acido parametilidratropico.

è un liquido incoloro, di odore abbastanza grato, insolubile nell'acqua e più leggiero di essa, bolle tra 246,5-247,5°. Bollito a ricadere con idrato potassico in soluzione acquosa si trasforma facilmente nel corrispondente acido.

Acido parametilidratropico

L'acido parametilidratropico si separa allorquando si acidifica il liquido alcalino con acido cloridrico sotto forma di un liquido oleoso, bruno. Per purificarlo lo si può trasformare in sale baritico aggiungendo idrato di bario ed eliminando quindi l'eccesso di barite con una corrente di anidride carbonica; in questo modo molte resine rimangono indisciolte e l'acido riprecipitato dal sale di bario è quasi incoloro e va poco a poco cristallizzando. Si può pure purificare l'acido greggio per distillazione, la porzione migliore passa tra 279° e 282° e solidifica. In tutti i casi i cristalli rimangono però sempre accompagnati da una parte liquida che si può meccanicamente allontanare e che è però sempre costituita dallo stesso acido al quale piccole quantità di impurezze impediscono di cristallizzare.

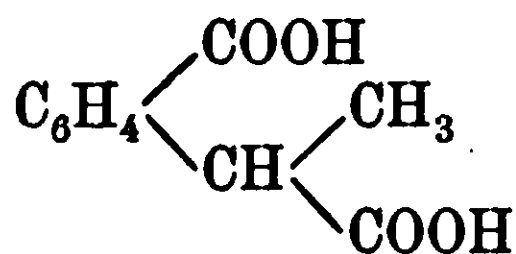
L'acido parametilidratropico ha le proprietà che gli assegnarono Miller e Rohde, fonde da 40-41° e bolle verso i 280°, il suo sale di bario è solubilissimo nell'acqua.

Acido α-metilomotereftalico

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH & (1) \\ CH \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} & (4) \end{cases}$$

Sperava di poter dare la prova diretta della esistenza nell'acido parametilidratropico dell'atomo di carbonio terziario mediante la idrossilizzazione, tanto più che Ladenburg (1) nel caso analogo

(1) Annalen der Chemie *217*, 107.

dell' acido idratropico $C_6H_5 . CH\langle^{CH_3}_{COOH}$ era riuscito a trasformarlo nell'atrolattinico $C_6H_5 . COH\langle^{CH_3}_{COOH}$; la esperienza non confermò però le previsioni. Disciogliendo l'acido parametilidratropico in un grande eccesso di soda caustica (1 parte dell' acido in 20 di soda densità 1,2) e aggiungendo al liquido riscaldato a bagnomaria una soluzione di permanganato potassico al 4 $^0/_0$, secondo le indicazioni di R. Meyer (1) non ho mai potuto osservare un termine netto della reazione e, benchè in varie prove abbia variato la quantità di permanganato aggiunta, ho sempre trovato che il prodotto della reazione è principalmente costituito dall'acido bibasico

$$C_6H_4\langle^{COOH}_{CH\langle^{CH_3}_{COOH}}$$

che chiameremo α-metilomotcreftalico, da un po' dell' acido primitivo inalterato e da acido tereftalico.

La separazione di queste sostanze si fa colla massima facilità; dopo decomposto con alcool quel po' di permanganato che può essere rimasto inalterato, e dopo separato il biossido di manganese, si concentra il liquido e quindi si precipita con acido cloridrico. Il precipitato è costituito da acido tereftalico ed α-metilomotereftalico, nelle acque madri rimane disciolto un po' di quest' ultimo acido e il parametilidratropico sfuggito alla ossidazione. Dal precipitato si può separare l' acido α-metilomotereftalico, estraendolo coll' acqua bollente, o meglio coll' etere, rimane il tereftalico facilmente riconoscibile per la sua insolubilità in tutti i solventi, per la sua infusibilità e volatilità, ad elevata temperatura e mediante il punto di fusione dell' etere metilico (p. f. 140^0). Dalle acque madri si estrae mediante l'.etere una massa pastosa che trattata con benzina a caldo abbandona a questo solvente l' acido parametilidratropico, rimane l' acido α-metilomotereftalico.

(1) Annalen der Chemie *219*, 234.

Quest'acido si purifica cristallizzandolo dall' acqua nella quale è abbastanza solubile a caldo, pochissimo a freddo, si presenta allora in laminette incolore a splendore argentino le quali fondono a 222-223°.

Diede all'analisi i risultati seguenti:

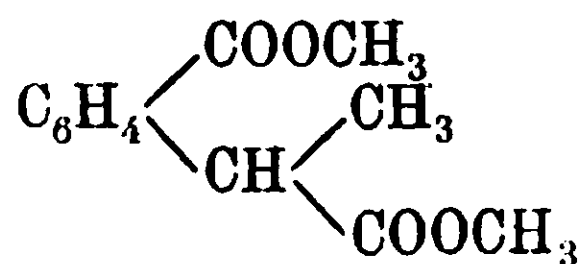
I. gr. 0,3509 di sostanza fornirono gr. 0,1685 d'acqua e gr. 0,7987 di anidride carbonica;

II. gr. 0,3172 di sostanza fornirono gr. 0,1452 d'acqua e gr. 0,7223 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	62,08	62,01	61,86
H	5,33	5,09	5,15
O	32,59	32,90	32,99
	100,00	100,00	100,00

L' acido α-metilomotereftalico (1) è poco solubile nell'acqua, più nell'alcool, quasi insolubile nella benzina e negli eteri del petrolio. Il suo sale di bario è solubilissimo nell'acqua, quello di piombo quasi insolubile. Dispiolto nell' alcool metilico si eterifica facilmente per opera d'una corrente d' acido cloridrico e l' etere che ne risulta è un liquido insolubile nell' acqua, di odore aggradevole molto analogo a quello del paratoluato di metile, il quale corrisponde alla formula:

$$C_6H_4 \begin{cases} COOCH_3 \\ CH \begin{cases} CH_3 \\ COOCH_3 \end{cases} \end{cases}$$

come dalla seguente analisi:

da gr. 0,3419 dell'etere risultarono gr. 0,1928 d'acqua e gr. 0,8110 di anidride carbonica.

(1) Ho dato questa formula giudicando improbabilissimo si possa esser formato l' isomero acido $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \end{cases}$

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}O_4$
C	64,69	64,86
H	6,27	6,31
O	29,04	28,83
	100,00	100,00

Per preparare l'amide si riscalda dapprima leggermente l'acido con la quantità teorica di pentacloruro di fosforo, avviene una reazione energica che si completa a dolce calore, cessato lo sviluppo di acido cloridrico si aggiunge acqua per decomporre l'ossicloruro di fosforo e precipitare il cloruro del radicale che si separa sotto forma d'un liquido vischioso e pesante. Si estrae con etere e nella soluzione eterea accuratamente asciugata, dapprima con cloruro di calcio, poi con anidride fosforica, si fa passare una corrente di gaz ammoniaco. La reazione avviene rapidamente, l'amide quasi insolubile nell' etere si separa sotto forma di massa bianca voluminosa che tende ad ostruire l'orificio del tubo adduttore del gaz, ragion per cui è necessario sceglierlo di dimensioni considerevoli. Si filtra, si lava con nuovo etere e la massa bianca polverosa che rimane sul filtro si tratta con carbonato sodico per eliminare l'acido che eventualmente fosse rimasto inalterato e si cristallizza dall' alcool. Siccome l' amide si discioglie abbastanza nell' alcool bollente, ma con difficoltà, è bene impiegare nel fare la soluzione una quantità piuttosto considerevole del solvente e quindi concentrare il liquido. L' analisi diede i seguenti risultati soddisfacenti per quanto riguarda il carbonio e l'idrogeno, ma che si scostano alquanto dalla teoria per l' azoto; non è improbabile ciò sia dovuto alla presenza nell'amide di un po' dell'acido.

I. da gr. 0,3258 di sostanza risultarono gr. 0,1945 di acqua e gr. 0,7479 di anidride carbonica;

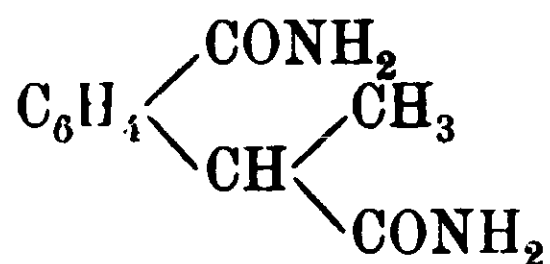
II. gr. 0,2027 di sostanza fornirono cmc. 25 di azoto alla temperatura di 23^0 ed alla pressione ridotta a zero di 737^{mm}.

III. gr. 0.1510 di sostanza fornirono cmc. 18,5 di azoto alla temperatura di 23^0 ed alla pressione ridotta a zero di 737^{mm}.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per $C_{10}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	62,61	—	--	62,50
H	6,63	—	—	6,25
N	—	13,46	13,52	14,58
O	—	—	—	16,67
				100,00

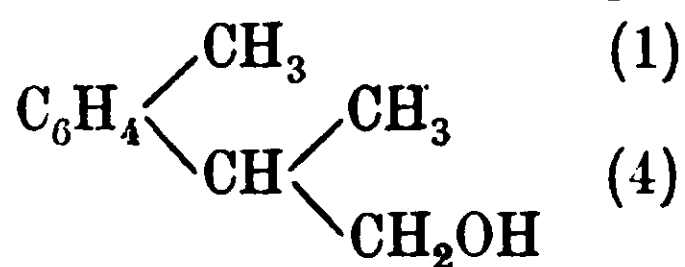
L'amide

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\ CH\begin{cases}CH_3\\ CONH_2\end{cases}\end{cases}$$

cristallizza dall' acqua o dall' alcool in laminette splendenti che fondono a 227-229^0, temperatura assai vicina a quella di fusione dell' acido, è insolubile nell' etere, nella benzina, negli eteri del petrolio, poco solubile nell'alcool e nell'acqua fredda, meglio nell'alcool e meglio ancora nell'acqua bollente.

Ho detto che tra i prodotti di ossidazione con permanganato potassico dell' acido parametilidratropico non potei constatare con sicurezza che la presenza degli acidi tereftalico ed α-metilomotereftalico, però cristallizzando quell' ultimo ho trovato nelle acque madri una sostanza più solubile, ma in troppo piccola quantità e di troppo difficile purificazione per poter decidere se si tratti sempre dell'acido α-metilomotereftalico impuro ovvero di un acido idrossilato della formula

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ COH\begin{cases}CH_3\\ COOH\end{cases}\end{cases} \quad \text{ovvero} \quad C_6H_4\begin{cases}COOH\\ COH\begin{cases}CH_3\\ COOH\end{cases}\end{cases}$$

Alcool parametilidratropico

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH\begin{cases}CH_3\\ CH_2OH\end{cases} & (4)\end{cases}$$

La riduzione dell' aldeide fu operata mediante l' amalgama di

sodio al 5 % per porzioni di 20 gr. d' aldeide sciolti in 200 di alcool e 200 d'acqua. La operazione fu condotta nel modo descritto in una mia precedente memoria a proposito del metilbenzilcarbinolo (1) salvo che il prodotto prima di esser sottoposto a distillazione frazionata venne distillato col vapcr d' acqua; in questo modo gran parte dei prodotti secondari bollenti a temperatura elevata rimasero nel pallone e il liquido passato col vapore diede facilmente e con poche rettificazioni l'alcool allo stato di purezza.

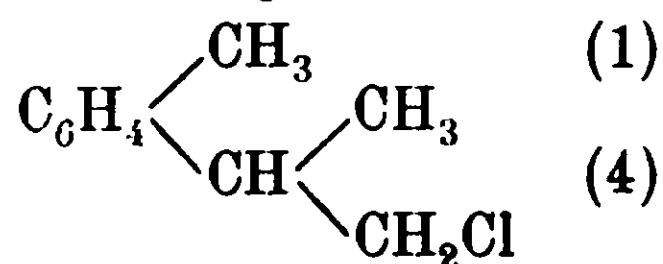
L' alcool parametilidratropico, o metilparatolilcarbincarbinolo è un liquido bollente a 239° di odore grato, insolubile o almeno pochissimo solubile nell' acqua della quale è più leggiero, diede all'analisi risultati conformi alla formula sopra scritta.

da gr. 0,2444 di sostanza risultarono gr. 0,2060 d'acqua e gr. 0,7163 di anidride carbonica,

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}O$
C	80,01	80,00
H	9,36	9,33
O	10,63	10,67
	100,00	100,00

Cloruro di metilparatolilcarbincarbinile

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3 \quad (1)\\ CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_2Cl\end{array}\right. \quad (4)\end{array}\right.$$

Il cloruro fu preparato riscaldando per alcune ore in tubo chiuso a 135° l'alcool con una soluzione acquosa d'acido cloridrico satura a zero. Estratto con etere e scacciato quindi il solvente, il residuo fu sottoposto a distillazione, evitando l' uso del cloruro di calcio. Il liquido passò in gran parte tra 225-230° e diede all' analisi una quantità di cloro abbastanza vicina a quella richiesta dalla formula sopra scritta.

da gr. 0,3733 di sostanza risultarono gr. 0,3076 di cloruro di argento.

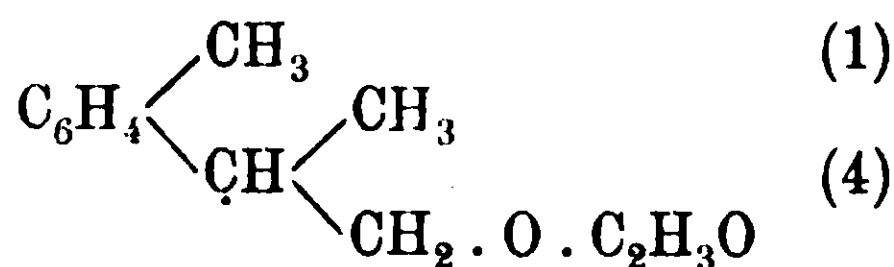
(1) Gazz. chim. XVI, 315.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}Cl$
Cl	20,89	20,06

Il cloruro di metilparatolilcarbincarbinile è un liquido di odore aggradevole che bolle alla temperatura di circa 228^0 decomponendosi parzialmente con sviluppo di acido cloridrico, ed è questa la ragione per cui all'analisi si trovò un difetto di cloro, è insolubile nell'acqua e più pesante di essa.

Acetato di metilparatolilcarbincarbinile

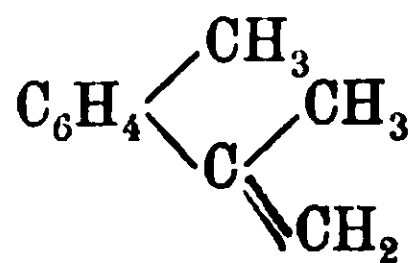
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 . O . C_2H_3O \end{cases} & (4) \end{cases}$$

Ottenni questo composto dal cloruro sciogliendolo nell'acido acetico e facendolo bollire a ricadere per qualche tempo colla quantità calcolata di acetato d'argento. Separato alla pompa il cloruro d'argento precipitai con acqua, estrassi con etere e sottoposi a distillazione frazionata. L'acetato di metilparatolilcarbincarbinile è un liquido incoloro, di odore di frutta, insolubile nell'acqua, che bolle da 242-244^0; diede all'analisi i seguenti numeri.

gr. 0,3445 di sostanza fornirono gr. 0,2695 d'acqua e gr. 0,9509 di anidride carbonica.

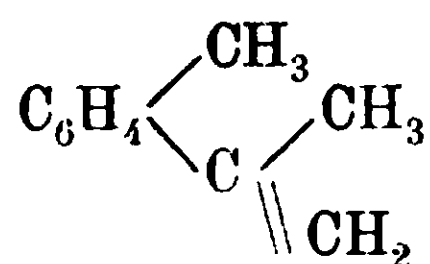
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}O_2$
C	75,27	75,00
H	8,69	8,33
O	16,14	16,67
	100,00	100,00

β-paratolilpropilene

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C \begin{cases} CH_3 \\ = CH_2 \end{cases} \end{cases}$$

Nello studio delle tre monocloropropilbenzine isomere col cloro

nella catena laterale (1) risulta che allorquando il cloro si trova alla estremità della catena, per ebollizione con potassa alcoolica si forma l'etere etilico corrispondente (dal cloruro di idrocinnamile $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ l'etere idrocinnamiletilico $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$), quando invece il cloro occupa le altre posizioni si forma nelle medesime condizioni l'idrocarburo non saturo (dai cloruri di metilbenzilcarbinile $C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$ e di etilfenilcarbinile $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3$, l'α-fenilpropilene $C_6H_5.CH:CH.CH_3$). Nel caso attuale era quindi d'aspettarsi che facendo bollire con potassa alcoolica il cloruro di metilparatolilcarbincarbinile si dovesse formare l' etere etilico corrispondente; la reazione procede invece a rovescio delle analogie, poichè si forma l'idrocarburo non saturo

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ \| CH_2\end{array}\right.\end{array}\right.$$

che chiamo β-paratolilpropilene per indicare che esso deriva dal propilene $CH_2:CH.CH_3$ per sostituzione del paratolile $CH_3.C_6H_4$— ad un atomo di idrogeno nella posizione β.

Questo idrocarburo è un liquido incoloro bollente da 198-200° più leggiero dell' acqua e in essa insolubile, ha odore aromatico, ma non pungente come il suo isomero α-paratolilpropilene $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH:CH.CH_3\end{array}\right.$ p. e. 192°, da mè descritto in una precedente memoria (2).

Diede all'analisi i numeri seguenti:

da gr. 0,3340 dell' idrocarburo risultarono gr. 0,2806 di acqua e gr. 1,1064 di anidride carbonica.

E su cento parti:

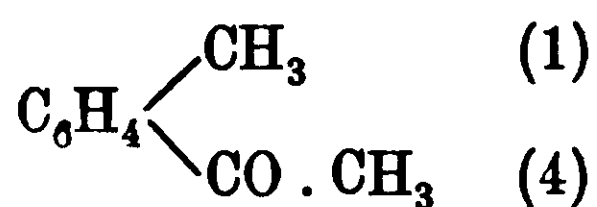
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}$
C	90,34	90,91
H	9,33	9,09
	99,67	100,00

(1) Gazz. chim. XVI, 310.
(2) Gazz. chim. XIV, 284, 504.

Come idrocarburo non saturo addiziona bromo, ma il prodotto che ne risulta è liquido e non cristallizzabile. Non dà a contatto col cloruro di calcio un polimero solido analogo a quello che forma l'α-paratolilpropilene (loco citato).

II.

Liquido non combinabile col bisolfito.
Paratolilmetilchetone.

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 & (1) \\ CO \, . \, CH_3 & (4) \end{cases}$$

Il liquido non combinabile col bisolfito dopo numerose distillazioni frazionate passò da 222-226^0 e mi diede all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,3652 di sostanza fornirono gr. 0,2559 d'acqua e gr. 1,0767 di anidride carbonica;

II. gr. 0,3499 di sostanza fornirono gr. 0,2427 d'acqua e gr. 1,0319 di anidride carbonica;

III. gr. 0,3846 di sostanza fornirono gr. 0,2667 d'acqua e gr. 1,1388 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	I.	II.	III.
C	80,41	80,43	80,75
H	7,79	7,71	7,75
O	11,80	11,86	11,50
	100,00	100,00	100,00

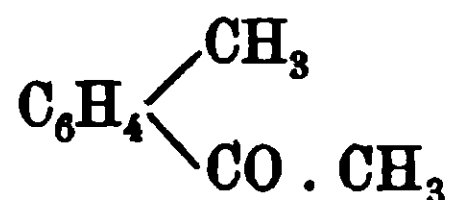
Siccome io partiva dalla idea preconcetta che, accanto alla aldeide, si dovesse formare per azione del cloruro di cromile sul cimene uno dei due chetoni isomeri

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \, . \, CO \, . \, CH_3 \end{cases} \quad \text{ovvero} \quad C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ CO \, . \, CH_2 \, . \, CH_3 \end{cases}$$

che richiedono

C	81,08
H	8,11
O	10,81
	100,00

valori abbastanza vicini a quelli ottenuti dalla analisi, io ritenni nell'epoca in cui pubblicai la mia nota preliminare, che il liquido bollente da 222-226^0 fosse realmente uno dei due chetoni sopra scritti e cercai di spiegare il difetto costante, tanto nel carbonio come nell'idrogeno, coll'ammettere il chetone inquinato da piccole quantità di un prodotto clorurato. Per togliere però il dubbio che sempre mi rimaneva volli preparare direttamente i due chetoni e mi accorsi allora che nessuno dei due corrispondeva per le sue proprietà al liquido bollente da 222-226^0 (vedi memoria seguente). Un esame più accurato dei fatti mi condusse così a concludere che il liquido da mè analizzato conteneva un atomo di carbonio e due di idrogeno in meno, era cioè il chetone:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ CO\,.\,CH_3 \end{cases}$$

che esige:

C	80,60
H	7,46
O	11,94
	100,00

numeri molto più vicini a quelli forniti dalla esperienza che non sieno quelli richiesti dai due chetoni a dieci atomi di carbonio.

E la identità del liquido ottenuto per azione del cloruro di cromile sul cimene col paratolilmetilchetone preparato sinteticamente, facendo agire il cloruro di alluminio sopra un miscuglio di toluene e di anidride acetica, o cloruro di acetile, è dimostrata del confronto dei derivati. Si combina colla fenilidrazina e il prodotto di condensazione che si ottiene fonde a 95^0 (1) e si decompone

(1) Tanto il punto di fusione attribuito da mè al composto colla fenilidrazina nella nota preliminare, quanto quella trovato da Miller e Rohde (loco citato) sono inferiori al vero; il chè del resto non deve meravigliare in un composto così instabile.

spontaneamente quando sia abbandonato a sè stesso, il composto colla idrossilamina fonde da 86-87^0, trattando il chetone col bromo avviene una reazione molto violenta accompagnata da abbondante sviluppo d'acido bromidrico e si forma il bibromuro $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CO.CHBr_2\end{smallmatrix}$ che fonde a 98-99^0, derivati tutti identici a quelli che Michaelis (1) e Widman e Bladin (2) prepararono dal paratolilmetilchetone. Per avere una ulteriore conferma preparai di nuovo il chetone distillando a secco un miscuglio di paratoluato ed acetato di bario e trovai il prodotto così ottenuto assolutamente identico, tanto per le sue proprietà, quanto per quelle dei suoi derivati, al chetone proveniente dal cimene.

Benchè conteaga il metile questo chetone non è capace di combinarsi col bisolfito, proprietà del resto che pare comune a tutti i chetoni che hanno un residuo aromatico direttamente legato al carbonile (per esempio l'acetofenone).

In quanto al modo col quale tale chetone risulta dal cimene, è probabilissimo che il cloruro di cromile, o i prodotti che si formano decomponendo con acqua il composto di addizione del cloruro di cromile all'idrocarburo, agiscano sul cimene, nel quale già il propile fu trasformato in isopropile, ossidandolo; non si tratterebbe quindi di una proprietà specifica del cloruro di cromile, ma anche altre sostanze ossidanti agirebbero in modo analogo tanto è vero che Widman e Bladin (loco citato) giunsero allo stesso chetone nei loro tentativi di nitrazione del cimene.

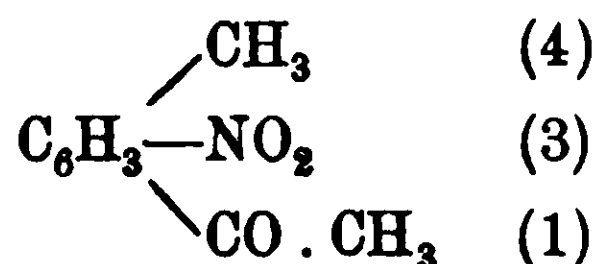
Nella loro memoria Widman e Bladin osservano come la formazione del paratolimetilchetone, difficile a comprendersi qualora il cimene conservasse la sua struttura, sarebbe assai più naturale ammettendo una precedente trasformazione del propile in isopropile per opera dell'acido nitrico. Lo studio della azione del cloruro di cromile sul cimene rende quest' ultima ipotesi assai verosimile, infatti l' ottenere esclusivamente aldeide parametilidratropica dimostra come il primo effetto del cloruro di cromile consista nella trasposizione molecolare in seno al propile; e come questo ossidante può agire pure l'acido nitrico.

(1) Berichte der dentschen chem. Gesell. XV, 185.

(2) Berichte der deutschen chem. Gesell. XIX, 586.

Il risultare del chetone dal cimene per semplice ossidazione preceduta da trasposizione intramolecolare spiega anche perchè Richter e Schüchner lo hanno ottenuto in così piccola quantità, mentre Miller e Rohde ed io lo abbiamo veduto risultare in quantità abbastanza considerevole. È probabile che leggiere diversità nel modo di operare, la maggiore o minor cura colla quale si evita il soverchio riscaldamento, tanto durante la aggiunta del cloruro di cromile, quanto nel decomporre con acqua il composto di addizione influiscano molto sul processo di ossidazione e quindi sul rendimento in chetone. Tanto è vero che in due preparazioni diverse fatte apparentemente nello stesso modo, ottenni il chetone e l'aldeide in quantità relativamente diverse.

Metanitroparatolilmetilchetone

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ CO\,.\,CH_3 & (1) \end{cases}$$

Il paratolilmetilchetone si scioglie con reazione molto energica nell'acido nitrico densità 1,51 raffreddato con ghiaccio. Versando tutto nell'acqua, il nitroderivato si separa sotto forma di olio giallo pesante che talora solidifica parzialmente dopo un certo tempo, talora rimane liquido. Se la solidificazione è avvenuta si può, prima di procedere alla cristallizzazione, liberare i cristalli dalla parte liquida spremendoli sotto il torchio tra carta asciugante; del resto si può operare direttamente sul liquido primitivo lavandolo con un po' di carbonato sodico in soluzione diluita per disciogliere le sostanze acide eventualmente formatesi, e quindi facendolo ricadere con eteri del petrolio bollenti da 50-70°. La soluzione decantata lascia depositare il nitroderivato sotto forma di lunghi aghi gialli raggruppati a stella che basta una seconda cristallizzazione dagli eteri del petrolio a purificare completamente.

L'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,3304 di sostanza fornirono gr. 0,1637 d'acqua e gr. 0,7337 di anidride carbonica;

II. gr. 0,3168 di sostanza fornirono cmc. 22 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 738,3^{mm}.

E su cento parti:

	trovato (1)	calcolato per $C_9H_9NO_3$
C	60,56	60,34
H	5,50	5,03
N	7,64	7,82
O	26,30	26,81
	100,00	100,00

Il metanitroparatolilmetilchetone cristallizza in lunghi aghi gialli chiari che fondono a 61°, è molto solubile nell' alcool, negli eteri del petrolio invece si discioglie abbastanza a caldo, pochissimo a freddo. Se a questo nitrochetone si aggiunge una soluzione contenente sopra 10 parti d'acqua, 1 di cloridrato di fenilidrazina e 1,2 di acetato sodico, si riscalda sino a fusione dei cristalli e si agita fortemente, avviene tosto la condensazione e si forma un liquido rosso che ben presto si solidifica. Purificando il prodotto per cristallizzazione dall' alcool si ottengono bei prismi color rosso granato che corrispondono alla formula

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\C\begin{cases}CH_3\\N\,.\,NHC_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

I. da gr. 0,27,48 di sostanza risultarono gr. 0,1434 di acqua e gr. 0,6736 di anidride carbonica;

II. da gr. 0,3837 di sostanza si svolsero cmc. 54,5 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 733,2 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{15}N_3O_2$
C	66,85	66,91
H	5,79	5,58
N	15,67	15,61
O	11,69	11,90
	100,00	100,00

(1) Prima di pubblicare la nota preliminare piú volte citata avea fatto di questo nitrochetone soltanto la determinazione dell' azoto, il chè spiega come io lo avessi scambiato pel nitrocomposto del chetone omologo superiore il quale contiene il 7,25 % di azoto.

Per determinare la struttura del nitrochetone lo ossidai con acido nitrico ed ottenni un acido che all'analisi mi diede i risultati seguenti:

gr. 0,2654 dell'acido fornirono cmc. 18 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 737,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7NO_4$
N	7,45	7,73

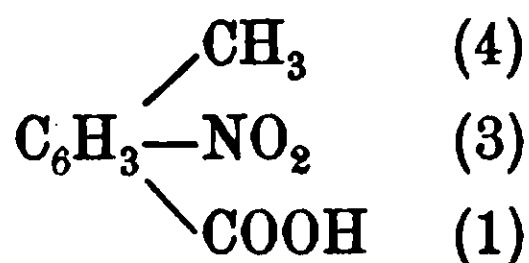
Esso è adunque un acido nitrotoluico e poichè d' altra parte fonde a 187° e il suo sale di bario cristallizza con quattro molecole d'acqua, come dalla seguente analisi:

gr. 0,2518 del sale perdettero a 150° gr. 0,0316 d'acqua e diedero quindi gr. 0,1028 di solfato di bario.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	12,55	12,65
Ba	24,01	24,07

esso è il metanitroparatoluico

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

e quindi anche nel chetone dal quale deriva il nitrile occupa il posto meta rispetto al gruppo chetonico.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Di alcuni chetoni;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

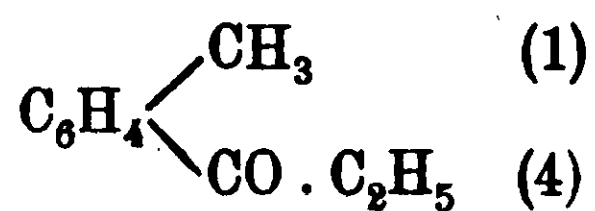
I chetoni descritti nella presente memoria furono preparati per confrontarli con quello ottenuto per azione del cloruro di ero-

mile sul cimene e che io dapprima supponeva identico ad uno dei due

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases}\quad \text{ovvero}\quad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\end{cases}$$

Come però risulta dalla memoria presente tale supposizione fu dimostrata erronea poichè il chetone preparato dal cimene è il loro omologo immediatamente inferiore.

Paratoliletilchetone

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\CO\,.\,C_2H_5 & (4)\end{cases}$$

Il paratoliletilchetone fu preparato per distillazione secca d' un miscuglio dei sali di bario degli acidi paratoluico e propionico in storta di rame per porzioni di 50 grammi. Siccome il miscuglio gonfia è bene, ad evitare ostruzioni del collo della storta, aggiungere alla sostanza da distillare un po' di sabbia. Il liquido ottenuto fu lavato con carbonato sodico, disseccato e quindi sottoposto a distillazione frazionata. Accanto a prodotti bollenti a bassa temperatura costituiti principalmente da dietilchetone e accanto a prodotti superiori contenenti il paraditolilchetone, del quale non si potè evitare la formazione nemmeno adoperando un eccesso di propionato di bario (due molecole di propionato per una di toluato) si ottenne una porzione bollente da 235-240^0 costituita dal paratoliletilchetone, come risulta dalla seguente analisi.

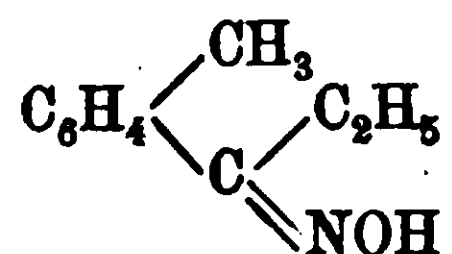
da gr. 0,2118 di sostanza si ebbero gr. 0,1631 d'acqua e gr. 0,6277 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O$
C	80,82	81,08
H	8,55	8,11
O	10,63	10,81
	100,00	100,00

Il paratoliletilchetone è un liquido appena giallognolo che bolle

da 237-239° di odore caratteristico, insolubile nell'acqua, incapace di combinarsi col bisolfito; dà colla fenilidrazina un prodotto di condensazione liquido e coll'idrossilamina il composto

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C \end{matrix} \rangle C_2H_5 \quad C{=}NOH$$

che si ottiene lasciando per ventiquattro ore a temperatura ordinaria il chetone a contatto con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina in leggiero eccesso a cui fu aggiunta la quantità di carbonato sodico necessaria a porre in libertà la base, e tanto alcool fino ad avere un liquido limpido. Scacciato l'alcool a bagno maria l' ossima per raffreddamento solidifica e quando è asciutta la si cristallizza dagli eteri del petrolio bollenti da 50-80°. La paratoliletilacetossima si presenta in larghe lamine incolore che fondono da 86-87°.

Il paratoliletilchetone riscaldato leggermente con acido nitrico del commercio (densità 1,38) si ossida con violenza e con abbondante sviluppo di vapori nitrosi. Se si precipita con acqua, si discioglie la sostanza oleosa separatasi nell' alcool e si aggiunge una soluzione concentrata di potassa alcoolica in eccesso si formano per raffreddamento delle lamine cristalline color giallo d'oro costituite dal sale potassico del dinitroetano; come dalla seguente analisi:

gr. 0,2959 del sale vennero disciolti nell' acqua entro un crogiuolo di platino e addizionati d'acido solforico in eccesso il quale cagionò la separazione di goccie oleose di dinitroetano; si riscaldò a bagno maria in modo che il dinitroetano fosse trasportato via dal vapor d'acqua, quindi si portò a secco e si calcinò in presenza di carbonato ammonico; il residuo costituito da solfato potassico pesava gr. 0,1624.

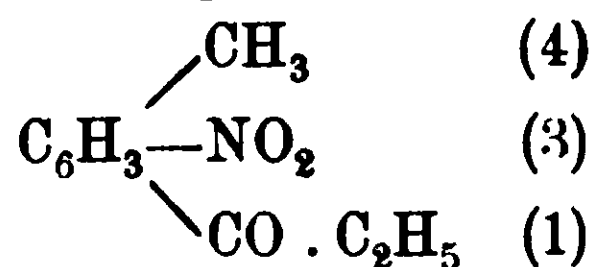
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $CH_3.CK(NO_2)_2$
K	24,60	24,84

Le acque madri alcooliche dalle quali era stato eliminato il

sale potassico del dinitroetano diedero per aggiunta d'acido cloridrico un precipitato abbondante costituito da acido metanitroparatoluico p. f. 187° (1).

Metanitroparatoliletilchetone

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ CO \,.\, C_2H_5 & (1) \end{cases}$$

Si ottiene questo nitroderivato sciogliendo il chetone nell' acido nitrico (densità 1,51) ben raffreddato e precipitando quindi con acqua. Si formano goccie oleose che rapidamente si solidificano, si spremono tra carta sotto il torchio e si cristallizzano quindi dall' alcool. Risultano lamine color giallo paglierino che fondono a 50-51° e danno all' analisi numeri che conducono alla formula d'un mononitroderivato del paratoliletilchetone.

I. Da gr. 0,3868 di sostanza risultarono gr. 0,2047 d' acqua e gr. 0,8792 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,3041 di sostanza si svolsero cmc. 19,5 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 750,2 ^{mm}.

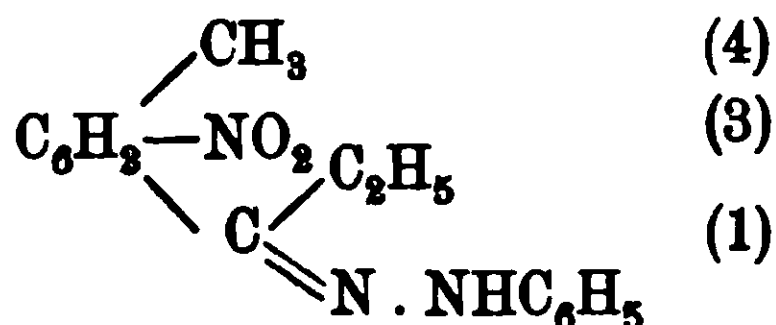
E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$
C	61,99	62,18
H	5,88	5,70
N	7,18	7,25
O	24,95	24,87
	100,00	100,00

Il metanitroparatoliletilchetone fatto bollire con acido nitrico diluito si ossida rapidamente e si forma come unico prodotto acido metanitroparatoluico p. f. 187°, il chè dimostra come anche nel chetone il gruppo NO_2 occupi il posto meta rispetto al carbonile.

(1) Il feniletilchetone $C_6H_5 \,.\, CO \,.\, C_2H_5$ trattato nello stesso modo dà acido benzoico e dinitroetano, mentre nè il paratolilmetilchetone $CH_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CH_3$ nè l'isomero benzilmetilchetone $C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$ danno dinitroetano (vedi su questo argomento Chancel-Comptes rendus LXXXVI, 1405).

Il metanitroparatoliletilchetone si condensa colla fenilidrazina (il renttivo consta di 1 parte di cloridrato di fenilidrazina, 1,5 parte di acetato sodico cristallizzato e 10 parti d'acqua) e il prodotto che se ne ottiene corrisponde alla formula

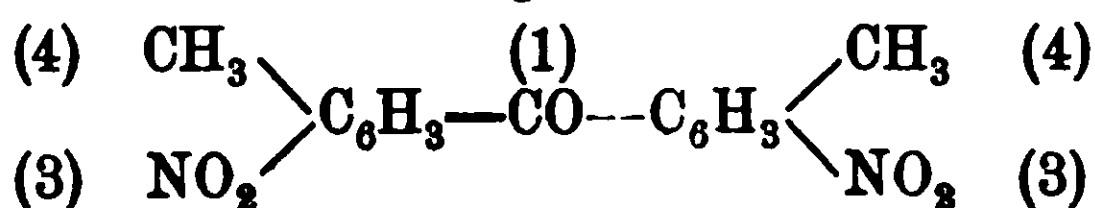
$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ C\begin{matrix} C_2H_5 \\ N . NHC_6H_5 \end{matrix} & (1) \end{cases}$$

gr. 0,8173 di sostanza diedero gr. 0,1797 d'acqua e gr. 0,7876 di anidride carbonica.

E sa cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{17}N_3O_2$
C	67,70	67,84
H	6,29	6,01

Cristallizza dall'alcool in aghi ranciati che si fondono da 147°–149°.

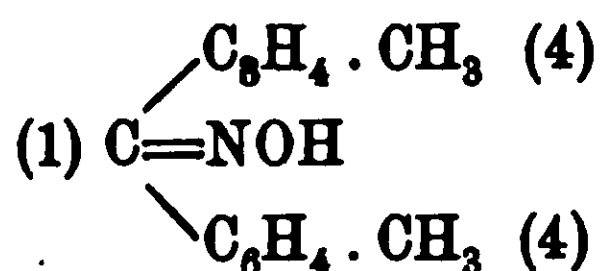
Metadinitrodiparatotilchetone

$$\begin{matrix}(4)\ CH_3 \\ (3)\ NO_2\end{matrix} > C_6H_3 \overset{(1)}{—CO—} C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3\ (4) \\ NO_2\ (3)\end{matrix}$$

Il diparatolilchetone $CH_3 . C_6ll_4 . CO . C_6H_4 . CH_3$ si forma, come fu accennato, come prodottc secondario ne la preparazione del paratolilchetone; le porzioni superiori che in parte solidificano si spremono tra carta e i cristalli si cristallizzano dall' alcool. Il diparatolilchetone, già ottenuto per altre vie (per esempio per azione del cloruro di alluminio sopra un miscuglio di toluene e cloruro di carbonile) si combina colla idrossilamina, però con maggior difficoltà che il chetone precedente, operando come fu fatto sopra, cioè a temperatura ordinaria e colla base libera la combinazione non avviene; per riuscire ho seguito il metodo che serve alla preparazione della benzofenonossima (1) ho cioè riscaldato per parecchie ore a bagno maria il chetone col doppio della quantità teorica di cloridrato di idrossilamina, il tutto disciolto

(1) Beokmann — Berichte der dentsohen chem. Gesell XIX, 989.

in alcool acquoso addizionato di alcune goccie d' acido cloridrico. Finita la reazione ho aggiunto acqua contenente un po' di carbonato sodico ed ho cristallizzato la massa solida risultante dagli eteri del petrolio bollente da 80-120°.

L' ossima

$$(1)\ C{=}NOH \begin{cases} C_6H_4.CH_3 & (4) \\ C_6H_4.CH_3 & (4) \end{cases}$$

si deposita in prismi incolori fondenti da 161-162°.

Il diparatolilchetone si discioglie nell'acido nitrico (densità 1,51) ben raffreddato trasformandosi in un dinitrocomposto corrispondente alla formula scritta sopra, come dalle seguenti analisi:

I. gr. 0,3296 di sostanza diedero gr. 0,1264 d'acqua e gr. 0,7265 di anidride carbonica;

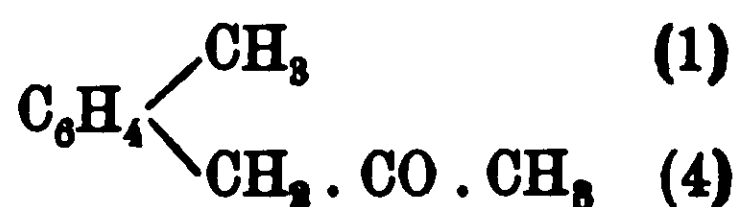
II. gr. 0,3611 di sostanza fornirono cmc. 30,5 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 737^{mm}.

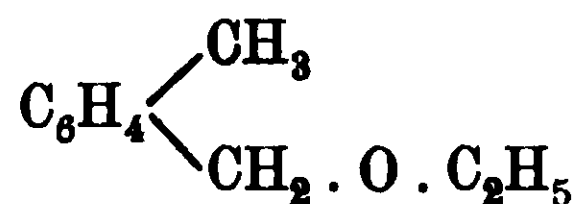
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{12}N_2O_4$
C	60,11	60,00
H	4,26	4,00
N	9,32	9,33
O	26,31	26,67
	100,00	100,00

Questo dinitrodiparatolilchetone del quale non ho stabilita la formula di struttura, ma che per analogia cogli altri nitrochetoni precedentemente descritti conterrà i gruppi NO_2 in posizione meta rispetto al carbonile, cristallizza dall' alcool in aghi prismatici gialli, è abbastanza solubile nell' alcool a caldo, poco a freddo, è assai resistente di fronte all'acido nitrico; fatto bollire a ricadere con acido nitrico ordinario non si nota azione alcuna, fatto bollire per alcune ore con acido nitrico densità 1,45 una parte si distrugge completamente, un'altra non fa che disciogliersi nell'acido e si riprecipita inalterata per aggiunta d'acqua.

Paraxililmetilchetone

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_2.CO.CH_3 & (4) \end{cases}$$

L'acido omoparatoluico $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . COOH$ necessario alla preparazione del chetone fu ottenuto partendo dal paraxilene. Il paraxilene sintetico (preparato per azione del sodio sopra un miscuglio di parabibromobenzina e ioduro di metile) fu bromurato nella catena laterale lacendolo bollire a ricadere mentre il suo vapore veniva attraversato da una corrente d' aria secca carica di bromo. Introdotto l'alogeno in quantità un po' minore di quella necessaria a trasformare tutto l' idrocarburo in bromuro di para· xilile, il prodotto greggio venne fatto bollire per un paio di giorni a bagno maria cou un eccesso di cianuro potassico sciolto in alcool. Neppure adoperando l' alcool allungato con un po' di acqua non si potè evitare che il cianuro di potassio si comportasse sopra una parte del cloruro come potassa alcoolica e che quindi, accanto al cianuro si formasse alquanto etere paraxililetilico

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 . O . C_2H_5 \end{cases}$$

Terminata la reazione si distillò tutto in una corrente di vapore e il liquido oleoso raccoltosi nel recipiente e separato dall' acqua venne fatto bollire a ricadere con potassa acquosa al 50 $^0/_0$ finchè fosse cessato lo sviluppo di ammoniaca. Per raffreddamento il contenuto del pallone si rapprese in una massa cristallina costituita dal sale potassico dell' acido omoparatoluico; si distillò di nuovo col vapor d'acqua per allontanare un po' di paraxilene inalterato e l'etere paraxililetilico, che fu riconosciuto pel punto di ebollizione 202-204^0 e per le altre sue proprietà, e al liquido rimasto nel pallone e ridotto a piccolo volume si aggiunse acido solforico per spostare l'acido. Questo venne cristallizzato dall'acqua alcoolica.

Ottenuto così l'acido, esso fu trasformato in sale di bario, mescolato con cinque molecole circa di acetato di bario e il miscuglio ben polverizzato fu distillato a secco in storta di rame per porzioni di 50 grammi, e con aggiunta di sabbia per impedire il rigonfiarsi della massa. Il distillato venne lavato con carbonato sodico e rettificato. Tolti i prodotti bollenti a temperatura assai bassa e costituiti in gran parte da acetone ordinario, la massima parte del liquido passò da 220-250^0, però ad onta che si fosse

adoperato un così grande eccesso di acetato di bario non si potè evitare la formazione di prodotti bollenti a temperatura assai alta, tra i quali fu isolato il chetone corrispondente all'acido omoparatoluico.

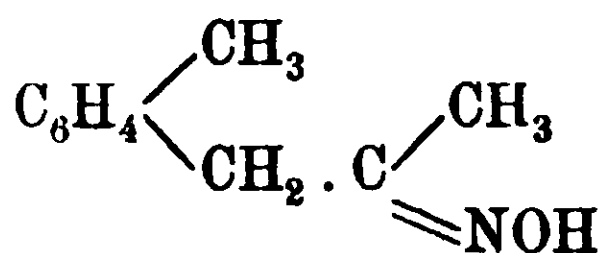
La porzione compresa tra 220° e 250° agitata con soluzione concentrata di bisolfito sodico si rapprese prontamente in una massa di cristalli che vennero spremuti, lavati accuratamente con alcool e con etere e quindi decomposti con carbonato sodico. Risultò un liquido di odore aromatico, incoloro, bollente da 232-233° e che chiede all' analisi i numeri richiesti dal paraxililmetilchetone.

da gr. 0,3553 del chetone risultarono gr. 0,2649 d'acqua e gr. 1,0546 di anidride carbonica.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O$
C	80,95	81,08
H	8,28	8,11
O	10,77	10,81
	100,00	100,00

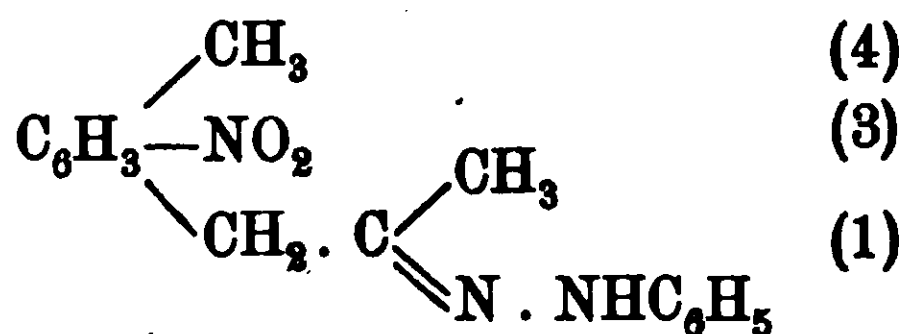
Il paraxililmetilchetone reagisce sulla fenilidrazina dando un prodotto di condensazione oleoso, si condensa colla idrossilamina e la combinazione avviene facilmente operando come per il paratoliletilchetone. La paraxililmetilacetossima.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2 . C\begin{cases}CH_3\\NOH\end{cases}\end{cases}$$

cristallizza dagli eteri del petrolio bollente da 50-80° in grossi prismi clinoedrici che fondono da 90-91°.

Metanitroparaxililmetilchetone.

Nitrando il paraxililmetilchetone con acido nitrico (densità 1,51) risulta un nitroderivato liquido che non son riuscito a far solidificare e che quindi non ho neppur tentato di ottenere allo stato

di purezza. Ne ho invece preparata la combinazione colla fenilidrazina la quale corrisponde alla formula

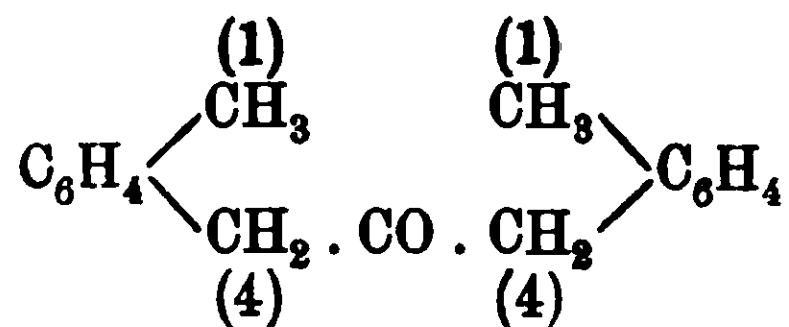
$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ CH_2 . C\begin{cases} CH_3 \\ N . NHC_6H_5 \end{cases} & (1) \end{cases}$$

come dalla seguente analisi :

gr. 0, 1989 di sostanza fornirono cmc. 26,5 di azoto alla temperatura di 23^0 ed alla pressione ridotta a zero di 737^{mm}.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{17}N_3O_2$
N	14,70	14,84

Questo prodotto di condensazione dall'alcool, nel quale è poco solubile a freddo, cristallizza in lunghi aghi di un bel rosso vivo i quali fondono a 212-213^0. Per analogia cogli altri nitroohetoni attribuisco anche in questo, senza averlo dimostrato, al nitrile la posizione meta rispetto alla catena contenente il carbonile.

Diparaxililchetone

Questo chetone formasi, come fu già accennato, come prodotto secondario nella preparazione del precedente. Si separa solido dalle porzioni bollenti oltre i 300^0 e lo si purifica, prima spremendolo tra carta, poi cristallizzandolo dall'alcool. Diede all'analisi risultati che concordano con quelli richiesti dalla teoria, infatti :

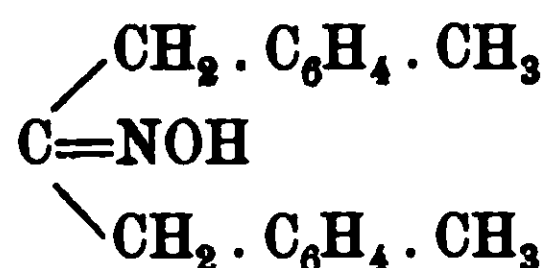
gr. 0,2272 di sostanza fornirono gr. 0,1609 d'acqua gr. 0,7140 di anidride carbonica.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{18}O$
C	85,70	85,71
H	7,87	7,56
O	6,43	6,73
	100,00	100,00

È incoloro e fonde a 54°, allorquando si depone rapidamente da una soluzione fatta a caldo si presenta sotto forma di lamine, quando invece si deposita lentamente i cristalli possono assumere dimensioni considerevoli ed hanno allora tutto l' aspetto di quelli di gesso.

Si condensa a temperatura ordinaria, ed operando nel solito modo, colla idrossilamina per dare il composto

$$C{=}NOH \begin{cases} CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \end{cases}$$

che cristallizza dall'alcool in aghi incolori e fonde a 106°.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1890.

Sulla sostituzione degli alogeni negli idrocarburi aromatici;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 3 settembre 1890*).

Nel fascicolo Luglio-Agosto 1890 del Monatshefte für Chemie, O. Srpek pubblica un lavoro sulla sostituzione degli alogeni negli idrocarburi aromatici e non fa, senza accorgersi, che ripetere quasi esattamente una serie di esperienze eseguite già da mè tre anni or sono sullo stesso argomento e che si trovano incidentalmente in una memoria sull' " Azione dell'acido nitrico e del calore sugli eteri " pubblicata nella Gazz. Chim. Ital. vol. XVII (1887), p. 193 e seguenti. Di questo mio lavoro si trova il sunto nel Chemisches Central-Blatt dello stesso anno, vol. XVIII, pag. 1286 e una recensione più diffusa nel Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft dell'anno seguente, vol. XXI Referate, pag. 85.

Siccome i risultati ottenuti da Srpek e da me, benchè concordino nelle loro linee generali, differiscono in molti particolari, ho creduto bene fare alcune esperienze che del resto confermano quanto asserii nella mia memoria già citata.

Allo scopo di preparare l' etere parabromobenziletilico, io avea cercato di giungere al cloruro di parabromobenzile, sia bromurando a freddo ed in presenza di iodio il cloruro di benzile, sia clorurando a caldo il parabromotoluene. Nell'un caso e nell'altro, invece del desiderato composto ottenni una sostanza cristallizzata in lunghi aghi splendenti incolori, le cui diverse porzioni fondevano da 50,°5 a 55° e che mi diedero all' analisi una quantità di cloro molto minore ed una quantità di bromo assai maggiore di quella richiesta dal cloruro di bromobenzile. Basandomi sui risultati dell'analisi e sul fatto che per ossidazione non ottenni che acido parabromobenzoico, senza quantità apprezzabili d' acido paraclorobenzoico, conclusi che cloro non poteva esistere nel nucleo e che quindi la sostanza da me ottenuta si doveva considerare come un miscuglio di cloruro e bromuro di parabromobenzile (1).

Nella sua recente memoria Srpek bromura anch' esso a freddo il cloruro di benzile in presenza di iodio e clorura il parabromotoluene sotto l'azione della luce solare diretta, azione che secondo gli studi di Schramm è equivalente a quella di una elevata temperatura. Arriva anch'egli a cristalli costituiti apparentemente d'una sostanza unica, il cui punto di fusione cresce per successive cristallizzazioni da 36° a 59°. La determinazione totale degli alogeni dà all'autore numeri analoghi a quelli ottenuti da me, però l'autore avendo dosato separatamente gli alogeni contenuti nella catena laterale, deduce dai risultati che cloro deve esistere nel nucleo e che quindi il prodotto da lui preparato è " principalmente bromuro di parabromobenzile (p. f. 61°) con un composto clorurato nel nucleo e nella catena laterale " aggiungendo che " calcolando in bromo la quantità di cloro trovata si vede che in tutti i casi i numeri oltrepassano alquanto quelli richiesti da un toluene bisostituito " e più innanzi che " la combinazione ottenuta in ambedue i casi, altro non è che bromuro di parabromobenzile che trattiene impurità, più ricche in alogeni, difficili da allontanare ". Le analisi riportate dall'autore sono le seguenti :

(1) Noto incidentalmente che più tardi preparai il cloruro di parabromobenzile trattando con acido cloridrico l'alcool parabromobenzilico (Gazz. Chim. Ital. 18, 236).

	p. f.	catena laterale Ci %	Br %	alogeno totale Cl %	Br %
dal cloruro di benzile e bromo	45° C	2,20	28,18	—	—
	52°	3,19	28,12	7,6	51,99
	58-59°	3,25	27,80	8,01	51,69
dal p-bromo-toluene e cloro	36°	1,9	31,6	13,8	43,4
	52°	3,26	27,8	7,9	50,76

Se le analisi sono veramente esatte è necessario ammettere la presenza del cloro nel nucleo, non vedo però in qual modo dai numeri scritti sopra si possa dedurre, come fa Srpek, chè calcolando il cloro in bromo si ottenga una quantità totale di alogeno superiore a quella richiesta da un bibromotoluene, il che appunto conduce l'autore ad ammettere la esistenza, come impurità, di un toluene più che bisostituito.

Dato un composto che contenga su cento parti in peso c di cloro e b di bromo, il composto che ne risulta, sostituendo nella molecola al cloro una quantità equivalente di bromo, conterrà una quantità x percentuale di bromo data dalla formula (1)

$$x = \frac{35,5\ b + 80\ c}{35,5 + 0,445\ c}$$

Ora sostituendo in questa formula a c successivamente i valori 7,6 — 8,01 — 13,8 — 7,9 trovati dall'autore pel cloro totale, e a b i valori corrispondenti del bromo 51,99 — 51,69 — 43,4 — 50,76 si trovano per x i seguenti valori:

p. f.			
p. f.	52°	x = Br % =	63,10
„	58-59°	„ „ „	63,38
„	36°	„ „ „	63,99
„	52°	„ „ „	62,37

(1) Infatti la quantità q di bromo equivalente a c di cloro è ugnale a $\frac{80\ c}{35,5}$; ma in seguito questa a trasformazione le 100 parti del composto clorobromnrato sono diventate $100 + q - c$ del composto bromurato, per avere quindi il per cento totale di bromo x bisognerà ricorrere alla proporzione $q + b : 100 + q - c = x : 100$. Risolvendo rispetto ad x e sostituendo a q il suo valore $\frac{80\ c}{35,5}$ si ottiene:

$$x = \frac{100\left(\frac{80\ c}{35,5} + b\right)}{100 + \frac{80\ c}{35,5} - c}$$

cioè la formula del testo.

La teoria pel bromuro di parabromobenzile richiede una quantità un po' maggiore di bromo, cioè:

$$Br = 64\ \%$$

Come si vede il calcolo esatto conduce ad un risultato diametralmente opposto a quello ottenuto da Srpek, anzi i numeri calcolati differiscono abbastanza poco della teoria per poter esser considerati come una prova della non esistenza di derivati superiori ai bialogenici. Del resto nell'ipotesi che vi sia realmente cloro nel nucleo, nulla di più facile che immaginare un miscuglio di bromuro di parabromobenzile, bromuro di paraclorobenzile e cloruro di paraclorobenzile che soddisfi ai risultati ottenuti dall'autore senza bisogno di ricorrere a derivati alogenici superiori. Per esempio nel caso dei cristalli fondenti a 52° si ha per un miscuglio di

bromuro di parabromobenzile	74,59
bromuro di paraclorobenzile	10,92
cloruro di paraclorobenzile	14,49
	100,00

		trovato %		calcolato %	
Br	metile	28,12	51,99	28,12	51,99
	fenile	23,87		23,87	
Cl	metile	3,19	7,60	3,19	8,27
	fenile	4,41		5,08	

Ed ora che credo dimostrata la presenza esclusiva di derivati bialogenici del toluene, passiamo a discutere la seconda questione, quella cioè che riguarda la esistenza, o meno, del cloro nel nucleo.

Nel mio precedente lavoro, per quanto riguarda l'analisi dei prodotti, mi era limitato alla determinazione del cloro e del bromo totale arroventando la sostanza con calce, ed avea escluso la presenza del cloro dal nucleo, solo pel fatto di non aver potuto trovare tra i prodotti di ossidazione l'acido paraclorobenzoico. Siccome questo metodo di ricerca non è suscettibile di una grande esattezza potendo facilmente sfuggire piccole quantità dell'acido, e poichè dalle analisi di Srpek risulta precisamente il contrario di quanto asserii, ho giudicato opportuno fare l'analisi completa di un prodotto ben cristallizzato fondente a 49° ottenuto bro-

murando a freddo il cloruro di benzile nelle condizioni descritte nella mia precedente memoria, e cristallizzando una sola volta dell'alcool la massa solida spremuta al torchio.

La determinazione degli alogeni nella catena laterale fu fatta aggiungendo a pochi decigrammi della sostanza da analizzare sciolti nell' alcool, un eccesso di soluzione alcoolica di nitrato di argento (1 parte di nitrato d'argento, 10 parti d'alcool al 75 %), facendo ricadere per alcune ore nell' oscurità, raccogliendo sopra un filtro il miscuglio dei sali alogenici dell'argento, lavandolo con alcool, quindi con acqua, e pesandolo in crogiuolo prima e dopo d'aver riscaldato in una corrente di cloro (1).

La quantità totale degli alogeni fu determinata arroventando la sostanza con calce. Si ebbero i risultati seguenti:

gr. 0,9347 di sostanza fatti bollire con nitrato d'argento in soluzione alcoolica diedero gr. 0,6699 di cloruro e bromuro d'argento, e gr. 0,0063 di argento metallico. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d' argento fu di gr. 0,0825.

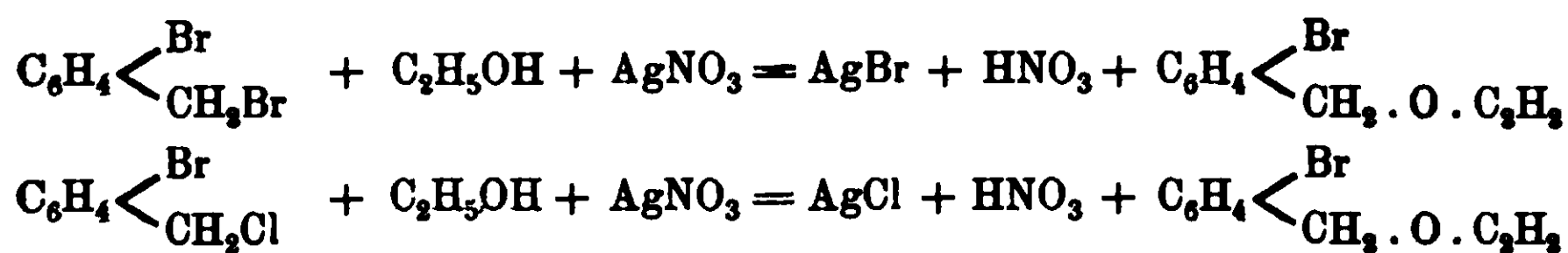
E in cento parti:

	nella catena laterale
Cl	8,63
Br	16,07

gr. 0,4474 di sostanza, dopo arroventamente con calce diedero gr. 0,6718 di cloruro e bromuro d' argento e gr. 0,0153 di

(1) La soluzione alcoolica dalla quale furono separati il bromuro ed il cloruro d'argento, per aggiunta d' acqua lascia depositare un liquido pesante, costituito a quanto pare da etere parabromobenziletilico, impuro di nitroprodotti, formatosi in virtù delle equazioni:

$$C_6H_4{<}^{Br}_{CH_2Br} + C_2H_5OH + AgNO_3 = AgBr + HNO_3 + C_6H_4{<}^{Br}_{CH_2 . O . C_2H_5}$$

$$C_6H_4{<}^{Br}_{CH_2Cl} + C_2H_5OH + AgNO_3 = AgCl + HNO_3 + C_6H_4{<}^{Br}_{CH_2 . O . C_2H_5}$$

Infatti esso distilla alla temperatura di circa 210° e dà per trattamento con acido nitrico (vedi " Azione dell' acido nitrico e del calore sugli eteri " — Gazzetta Chimica Ital. XVII, 193) una sostanza solida, cristallizzata, volatile col vapor d' acqua, la quale benchè fonda a temperatura un po' bassa, è probabilmente aldeide parabromobenzoica. Ad ogni modo arroventandone con calce una certa quantità non pesata ho ottenuto *esclusivamente* bromuro di argento, senza traccia di cloruro.

argento metallico. La perdita di peso notata nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di gr. 0,1241.

E in cento parti:

	totale
Cl	8,49
Br	51,68

Dai risultati delle due analisi si deduce che nella sostanza da me analizzata non v'è assolutamente cloro nel nucleo poichè la differenza riscontrata tra la quantità di cloro nella catena laterale 8,63 e quella totale 8,49 cade nei limiti di errore d'esperienza e si può considerare come nulla. È poi facile calcolare che per un miscuglio di 49,5 parti di cloruro di parabromobenzile e 50,5 di bromuro di parabromobenzile, la teoria concorda assai bene colle quantità di cloro e di bromo determinate sperimentalmente. Si ha infatti prendendo per il cloro nella catena laterale la media dei due numeri 8,63 e 8,49.

	trovato		calcolato per { 49,5 $C_6H_4Br . CH_2Cl$ / 50,5 $C_6H_4Br . CH_2Br$	
	nucleo	catena laterale	nucleo	catena laterale
Cl	—	8,56	—	8,55
Br	35,61	16,07	35,42	16,16

Tale risultato che conferma le asserzioni della mia precedente memoria è nel tempo stesso in piena armonia colle esperienze di ossidazione fatte da Srpek medesimo. Anch' egli, come me, non trova tra i prodotti di ossidazione che l'acido bromobenzoico, risultato questo che male si potrebbe spiegare colla esistenza del cloruro di paraclorobenzile, e in generale di un prodotto clorurato nel nucleo. Non risulta dalla memoria dell'autore quali delle porzioni egli abbia ossidato, se tutte od alcune soltanto, ad ogni modo anche le porzioni meno ricche in cloro nel nucleo, sempre secondo le analisi di Srpek, come quelle fondenti da 50^0-60^0, dovrebbero dare un miscuglio di acidi contenente circa il 75 $^0/_0$ d' acido parabromobenzoico ed il 25 $^0/_0$ di paraclorobenzoico, nè mi pare probabile che una quantità tale di quest'ultimo acido sia sfuggita a chi aveva tutto l'interesse a rintracciarlo. Non parliamo poi dei cristalli fondenti a 36^0 che dovrebbero dare come prodotto principale di ossidazione l'acido paraclorobenzoico.

Questa contraddizione tra le esperienze di ossidazione e le analisi dello Srpek non si può spiegare che ammettendo un errore o

nelle une, o nelle altre. Che se le analisi sono esatte rimane però sempre la divergenza colle mie e allora è giuocoforza ammettere, benchè il fatto appaia poco probabile, che le piccolissime diversità nel modo di operare la bromurazione del cloruro di benzile abbiano fatto si che nei cristalli analizzati da Srpek il cloro sia entrato nel nucleo, in quelli analizzati da me e che fondono presso a poco alle medesime temperature non sia entrato. Srpek per 100 grammi di cloruro di benzile ne adopera 5 di iodio, opera allo scuro e molto più lentamente di me perchè impiega 36 ore ad aggiungere la quantità teorica di bromo, lascia poi il liquido a sè stesso per 12 ore, finchè cioè il colore rosso sia quasi scomparso; io aggiungo 10 grammi di iodio, opero alla luce diffusa e, dopo versato il bromo (operazione che dura al più due ore), lascio in riposo il liquido per alcune ore prima di sottoporlo ad ulteriori trattamenti.

Dove è più naturale attendersi una diversità nei risultati è nel clorurare ii parabromotoluene, poichè Srpek opera sotto l'influenza della luce diretta, io sotto quella del calore; del resto in questo caso io fondo la mia opinione sulla non esistenza del cloro nel nucleo soltanto sul non aver ottenuto nella ossidazione acido paraclorobenzoico, il che non esclude a rigore la presenza di piccole quantità di cloro nel nucleo, e di più io non ho mai studiato un prodotto fondente a così bassa temperatura come quello analizzato da Srpek p. f. 36^0, nel quale prodotto è da presumersi come più probabile la esistenza del cloruro di paraclorobenzile.

Riassumendo io credo di poter asserire che nei prodotti solidi da me ottenuti bromurando il cloruro di benzile non v'ha certamente cloro nel nucleo, e che in quelli preparati clorurando a caldo il parabromotoluene è probabile non ce ne sia neppure, o almeno, se pur ve n'è, soltanto in piccola quantità. Non escludo con ciò che le porzioni liquide, o quelle fondenti a bassissima temperatura non possano contenere cloruro di paraclorobenzile, anzi credo probabile che si.

Srpek alla fine della sua nota, supponendo dimostrata la esistenza del cloruro di paraclorobenzile e del bromuro di parabromobenzile, fa alcuni ragionamenti intorno al modo probabile di procedere della reazione; io credo prematura qualunque ipotesi tanto più che, essendo gli alogeni nella catena laterale molto debolmente legati al rimanente della molecola (il nitrato d' argento

alcoolico li elimina già a freddo) possono benissimo entrare in giuoco anche gli idracidi che si formano nel processo della bromurazione e della clorurazione. Per uno studio completo della reazione la prima cosa a farsi sarebbe di analizzare i gaz che si svolgono; non è improbabile ad esempio che nel bromurare il cloruro di benzile, il cloro scacciato dalla catena laterale anzichè entrare completamente nel nucleo, si possa eliminare in parte sotto forma di acido cloridrico, che sarebbe facile constatare e dosare in mezzo all'acido bromidrico che si va sviluppando.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Settembre 1890.

Nuove esperienze crioscopiche;

di E. PATERNÒ ed A. PERATONER.

Secondo il Raoult l'abbassamento nel punto di congelamento di un liquido, allorchè in esso vi si è sciolta una sostanza qualunque, dipende solo dal numero relativo delle molecole della sostanza disciolta e di quelle del solvente; e stando anche alla teoria generale del van't Hoff sulla pressione osmotica, l' abbassamento nel punto di congelamento dipende solo dal numero delle molecole, qualunque sia la loro natura, che sono sciolte nell'unità di volume. Stando così le cose, allorchè si ha una soluzione e poi si fanno subire alla sostanza disciolta delle modificazioni tali che il numero delle molecole non venga a cambiarsi, il suo punto di congelamento dovrà rimanere inalterato, appunto perchè il numero delle molecole è rimasto lo stesso, malgrado che la natura della molecola sia cambiata.

Nessuno, che noi sappiamo (1), ha sottoposto ad una verifica di tal sorta le leggi generali del Raoult e del van't Hoff, ed è perciò che crediamo utile di comunicare i risultati delle ricerche istituite da noi in questo senso.

Continuando i lavori intrapresi da uno di noi insieme a Nasini sul comportamento delle soluzioni di jodio rispetto alla legge di

(1) Trovandosi questa Nota ancora in corso di stampa, ci perviene il fascicolo 5 del "Zeitschrift für physik. Chemie" 1890, contenente la Memoria dei sigg. Le Blanc e Noyes: "Anwendung der Gefrierpunktsbestimmung zur Ermittelung der Vorgänge in Lösungen", che tratta lo stesso nostro argomento sotto un altro punto di vista. I risultati delle nostre ricerche concordano in complesso con quelli ottenuti dai detti autori, i quali esaminarono le soluzioni di $Pb(NO_3)_2$ e $Sr(NO_3)_2$ in KNO_3 ed in $NaNO_3$; di $HgCl_2$ in HCl,KCl,NaCl; di AgCN in KCN; e di jodio in KI.

Raonlt, esperimentammo sopra le soluzioni di questo metalloide nella soluzione di joduro di potassio. Operammo con soluzione di concentrazione nota, di cui determinammo con ogni cura il punto di congelamento e poi, dopo avervi sciolto una quantità determinata di jodio, determinammo di nuovo il punto di congelamento. Or bene, osservammo che tutte le soluzioni di jodio nella soluzione di joduro potassico, fatte a freddo, non facevano abbassare affatto il punto di congelamento della soluzione primitiva. In altri termini sino a che non si era aggiunto tanto jodio da formare tutta la quantità possibile di trijoduro di potassio (1), non vi era variazione nel punto di congelamento, giacchè il numero delle molecole di sostanza disciolta nell'unità di volume restava lo stesso: soltanto si aveva in soluzione trijoduro con del joduro di potassio. Se si avesse potuto fare una soluzione contenente una quantità di jodio maggiore di quella occorrente per la formazione del trijoduro, si sarebbe dovuto osservare un abbassamento nel punto di congelamento, ma non siamo riusciti a sciogliere nella soluzione di joduro potassico più della quantità di jodio corrispondente a due atomi per una molecola di KI. Del resto ciò era da prevedersi, essendo note le precauzioni prese dal Johnson per ottenere il trijoduro.

Il jodio per queste esperienze fu da noi purificato con uno dei metodi classici di Stas: sciogliemmo 100 gr. di joduro potassico in 250 cc. di acqua e vi aggiungemmo del jodio fino a saturazione a freddo, circa 300 gr. Dopo 12 ore di riposo precipitammo due terzi del jodio disciolto aggiungendo 100 cc. di acqua, e lavammo il jodio ottenuto sino ad eliminazione del joduro potassico, distillammo col vapor d'acqua ed asciugammo sul nitrato di calcio. Dopo due sublimazioni sul protossido di bario ($\frac{1}{10}$ in peso) il jodio venne adoperato.

Ecco i risultati delle nostre esperienze:

Soluzione di joduro potassico.

concentr.	abb. termom.	coeff.	abb. mol.
5,01 %	1°,085	0,217	36,02

Soluzioni di jodio nella soluzione precedente.

concentrazione	punto di congel.
0,3932	— 1°,085
1,0722	— 1 ,085
1,6311	— 1 ,085
2,7541 *)	— 1 ,070
4,7862 *)	— 1 ,080

(1) Johnson, Journal of the Chem. Soc. 1877, I, 249.

Come si vede, il punto di congelamento della soluzione di jodio non varia da quello della soluzione di joduro potassico. Dalle soluzioni indicate con *) si era depositata piccola quantità di jodio che cristallizzò dopo il raffreddamento delle soluzioni leggermente riscaldate. La quantità di jodio occorrente per trasformare in trijoduro il 5 % di joduro potassico è 7,65 %.

Esperimentammo poi altra sostanza ed altro solvente. Determinammo il punto di congelamento di una soluzione acquosa di acido cloridrico: aggiungendo anilina si forma il cloridrato, e sino a che tutto l' acido cloridrico non è saturato, il numero delle molecole della sostanza disciolta resta lo stesso; per cui non si dovrebbe avere nessuna variazione nel punto di congelamento. Eccedendo la quantità di anilina e formandosi una soluzione acquosa di quest'ultima, il punto di congelamento dovrebbe abbassarsi. Anche in questo caso le nostre previsioni si verificano completamente, come lo dimostrano i dati che qui raccogliamo:

Soluzione di HCl al 0,847 %. Punto di congelamento — 0°,825.

Soluzioni di anilina nel liquido precedente (soluzioni limpide).

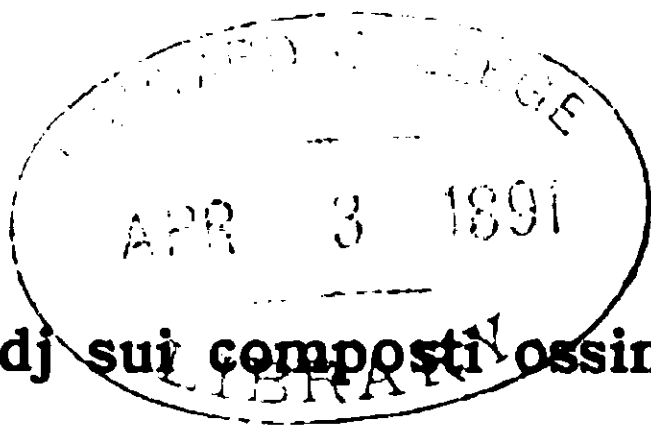
	concentrazione	punto di cong.
I.	1,036	— 0°,820
II.	1,781	— 0 ,835
III.	2,063	— 0 , 83
IV.	4,127	— 1 , 19

Ai 0,847 % di acido cloridrico corrispondono 2,16 % di anilina. Nell'esperienza IV. rimangono quindi 1,967 % di anilina, la quale trovasi sciolta il gr. 99,153 di acqua (cioè 100—0,847). Abbiamo dunque una soluzione di anilina in acqua all' 1,983 %. A questa soluzione corrispondono:

abb. term.	coeff.	abb. mol. per C_6H_7N
0°,37 (=1,19—0,82)	0,185	17,20

Ciò prova che l' eccesso di anilina in soluzione acquosa dà un abbassamento normale.

In conclusione si può affermare che anche queste esperienze sono una conferma diretta che realmente sul fenomeno del punto di congelamento non influisce che il numero delle molecole della sostanza che sono disciolte nell'unità di volume.

Palermo. Laboratorio di Chimica della R. dell'Università. Settembre 1890.

Studj sui composti ossimmidici;

di GAETANO MINUNNI.

(I. *Comunicazione)*

SULLA COSTITUZIONE DELLE OSSIME ISOMERE.

(*Giunta il 10 Settembre 1890*)

Si sa che le ossime di talune aldeidi aromatiche hanno la proprietà di trasformarsi, sotto l'influenza di certi agenti chimici, in composti isomeri, e che per l'azione dell' idrossilammina su taluni mono-e dichetoni si formano contemporaneamente dei derivati ossimmidici isomeri. Accurate determinazioni del peso molecolare delle ossime isomere, eseguite col metodo crioscopico, hanno provato che la causa dell' isomeria non risiede nella loro diversa grandezza molecolare.

Per spiegare i casi d'isomeria in questione sono state già enunciate diverse ipotesi; pur nondimeno il problema della struttura delle ossime isomere, problema che attualmente è fra quelli che interessano di più, non può considerarsi come definitivamente risolto.

I lavori di V. Meyer, K. Auwers, E. Beckmann e di altri su questo argomento attirarono in modo speciale la mia attenzione, inquantochè anch'io da qualche tempo mi occupo dello studio dei derivati dell'idrossilammina (1). Esaminando i modi di formazione e le trasformazioni delle ossime isomere ho acquistato la convinzione che queste sostanze non hanno una struttura identica, come si ammette generalmente, e che per spiegare la loro diversità non è perciò necessario di ricorrere a concetti stereochimici.

Prima di esporre le mie idee sulla costituzione dei composti ossimmidici isomeri, devo però accennare brevemente ai tentativi fatti da

(1) G. Minunni : Sulla costituzione dell'acido benzidrossamico: Gazzetta Chimica vol. 19, p. 633; vol. 20, p. 657.

V. Meyer e K. Auwers, nonchè da A. Hantzsch ed A. Werner per risolvere il problema che ci occupa.

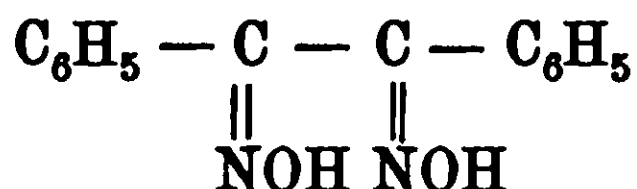
Un esame dello

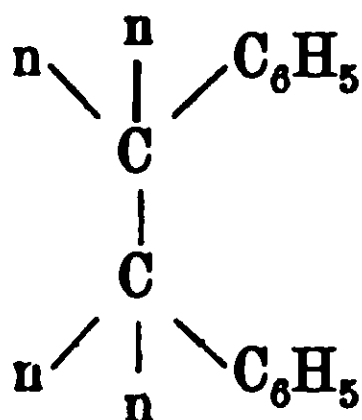
Stato attuale della questione

convincerà, credo, il lettore cbe nessuna delle ipotesi finora note è in grado di spiegare in modo conseguente la totalità dei fenomeni.

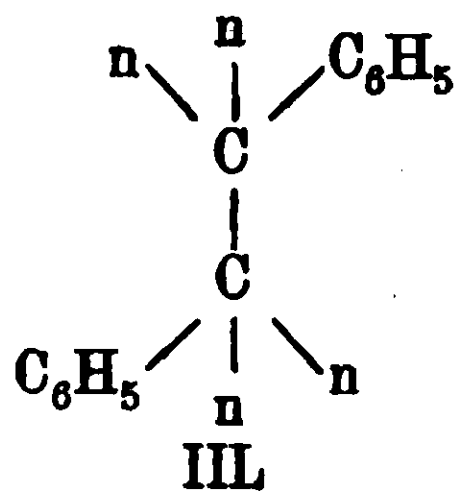
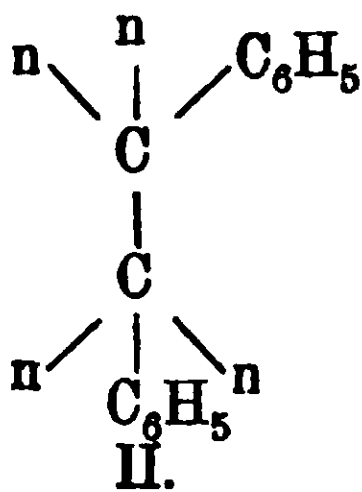
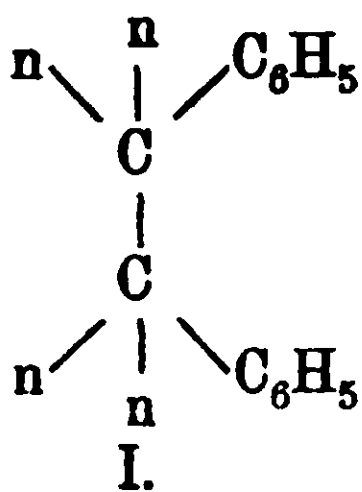
V. Meyer e K. Auwers furono i primi ad occuparsi dell'isomeria delle ossime. Basandosi sui risultati delle loro prime ricerche, questi chimici si credettero autorizzati ad ammettere che alle benzilossime spettasse un'identica struttura nel vecchio senso della parola e per spiegare l'isomeria si videro perciò costretti a ricorrere a concetti stereochimici.

La costituzione delle benzildiossime si esprime secondo essi con la formula:

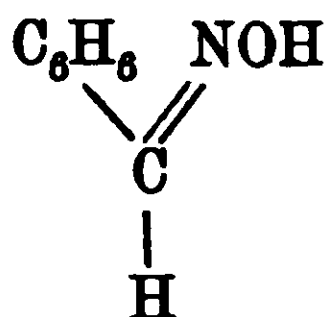
$$\begin{array}{cccc} C_6H_5 - & C & - \; C & - \; C_6H_5 \\ & \| & \| & \\ & NOH & NOH & \end{array}$$

cui corrisponde la configurazione seguente:

$$\begin{array}{ccc} n & n & C_6H_5 \\ \diagdown & | & \diagup \\ & C & \\ & | & \\ & C & \\ \diagup & | & \diagdown \\ n & n & C_6H_5 \end{array}$$

Questo sistema geometrico, in cui il simbolo (n n) è posto in luogo del gruppo bivalente (NOH), è analogo a quello con cui si rappresenta la configurazione dell' etano, del percloroetano ecc., e per il secondo principio di van't Hoff un corpo la cui struttura corrisponde alle formule precedenti non dovrebbe esistere che in una sola modificazionc. L' esistenza di tre diossime del benzile a struttura identica costituiva quindi, secondo V. Meyer e K. Auwers un' eccezione alla regola di van't Hoff e provava che talvolta la rotazione libera dei due atomi di carbonio uniti per semplioe le-

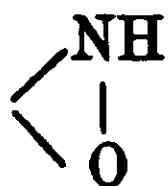
game poteva essere ostacolata. Nel caso delle benzilossime i due tetraedri, nel rotare, venivano a situarsi in tre posizioni di equilibrio corrispondenti alle figure seguenti che rappresentavano le cosfigurazioni delle tre diossime:

$$\begin{array}{ccc} n\diagdown & \overset{n}{|} & \diagup C_6H_5 \\ & C & \\ & | & \\ & C & \\ n\diagup & \underset{n}{|} & \diagdown C_6H_5 \\ & \text{I.} & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} n\diagdown & \overset{n}{|} & \diagup C_6H_5 \\ & C & \\ & | & \\ & C & \\ n\diagup & \underset{C_6H_5}{|} & \diagdown n \\ & \text{II.} & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} n\diagdown & \overset{n}{|} & \diagup C_6H_5 \\ & C & \\ & | & \\ & C & \\ C_6H_5\diagup & \underset{n}{|} & \diagdown n \\ & \text{III.} & \end{array}$$

In modo analogo si spiegava l'isomeria delle benzilmonossime.

Di altra natura era invece, secondo V. Meyer e K. Auwers, la causa dell'isomeria delle ossime delle aldeidi benzoica ed anisica; al gruppo ossimmidico delle β-aldossime essi attribuivano, con Beckmann, una struttura differente e ciò era per la loro ipotesi di grande importanza, dappoichè, ammessa anche per tutte le aldossime isomere una costituzione identica, la loro esistenza non poteva essere spiegata con detta ipotesi come è facile rilevare dallo schema

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6 & & NOH \\ & \diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup & \\ & C & \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

che rappresenterebbe la configurazione della benzaldossima.

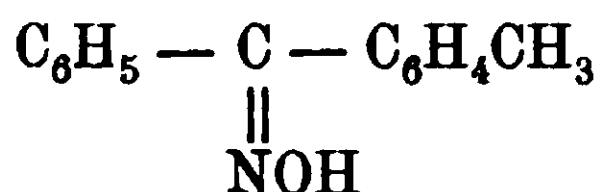
Se si considerano però obbiettivamente i risultati delle esperienze finora fatte e specialmente quelli delle ricerche più recenti sulla eterificazione delle ossime e sul comportamento delle benzaldossime con la fenilidrazina studiato da me insieme al Dott. L. Caberti (1), si è costretti a riconoscere che la presenza del gruppo

$$\begin{array}{cc} \diagup & NH \\ & | \\ \diagdown & O \end{array}$$

nelle β-aldossime è tutt'altro che provata; i risultati delle ricerche

(1) Vedi la nota seguente.

cui ho accennato parlano anzi in modo abbastanza evidente in favore dell' ipotesi che anche i β-derivati contengano il gruppo ossimmidico normale (NOH).

In ogni caso l' ipotesi di V. Meyer e K. Auwers è in contraddizione con altri fatti scoperti anche recentemente e che sono di un valore indiscutibile. V. Meyer insieme ai suoi collaboratori ha constatato che trattando il bromobenzofenone con idrossilammina si ottiene un miscuglio di *parecchie* ossime e che il clorobenzofenone fornisce *per lo meno* due ossime isomere. Non meno importante è il risultato di un lavoro di A. Hantzsch, il quale trova che per l' azione dell' idrossilammina sul p-tolilfenilchetone si formano, contrariamente a quanto aveva affermato K. Auwers, due ossime isomere che hanno lo stesso peso molecolare e forniscono eteri benzilici isomeri aventi entrambi il benzile unito direttamente all' ossigeno; secondo le idee dominanti le ossime del p-tolilfenilchetone avrebbero la stessa struttura espressa dalla formula seguente :

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 - C - C_6H_4CH_3 \\
\| \\
NOH
\end{array}
$$

L'ipotesi di V. Meyer e K. Auwers non essendo in grado di spiegare questi nuovi casi d'isomeria dei benzofenoni sostituiti è stata quindi abbandonata definitivamente.

Lo stesso può dirsi dell'ipotesi di R. Behrend, la quale ha con quella di V. Meyer e K. Auwers una grande analogia. Behrend immagina un piano che passi per il centro dei tre atomi o gruppi di atomi uniti all'azoto nell'ammoniaca e nei suoi derivati; l'atomo dell'azoto può disporre, com'è noto, di altre due valenze che possono essere saturate da un radicale positivo e da un radicale negativo. La posizione dei punti di attacco di questi radicali rispetto al piano è fissata, secondo Behrend, a priori : l'ammoniaca ha in altre parole un polo positivo od un polo negativo.

L'isomeria delle ossime del benzile si spiegherebbe ammettendo che i due atomi di carbonio del sistema geometrico rappresentato dalla formola a pag. 2 girando liberamente secondo van't Hoff e Wislicenus, vengano a situarsi in diverse posizioni di equilibrio sotto l' influenza dell' azione reciproca delle forze elettriche dei

radicali uniti ai due atomi di carbonio. Riguardo alle configurazioni delle benzilmonossime e delle benzildiossime rimando il lettore alla memoria originale; queste configurazioni, come osserva lo stesso Behrend, sono però del tutto arbitrarie, dappoichè, pel momento, nulla si sa di sicuro sul carattere elettrochimico dei singoli radicali.

Inoltre l' ipotesi di Behrend, come quella di V. Meyer e K. Auwers, non può darci ragione dell'esistenza di ossime isomere delle aldeidi benzoica ed anisica, dei benzofenoni sostituiti ed in generale di quei composti carbonilici che non hanno i due atomi di carbonio capaci di rotare liberamente e che caratterizzano i chetoni del tipo del benzile.

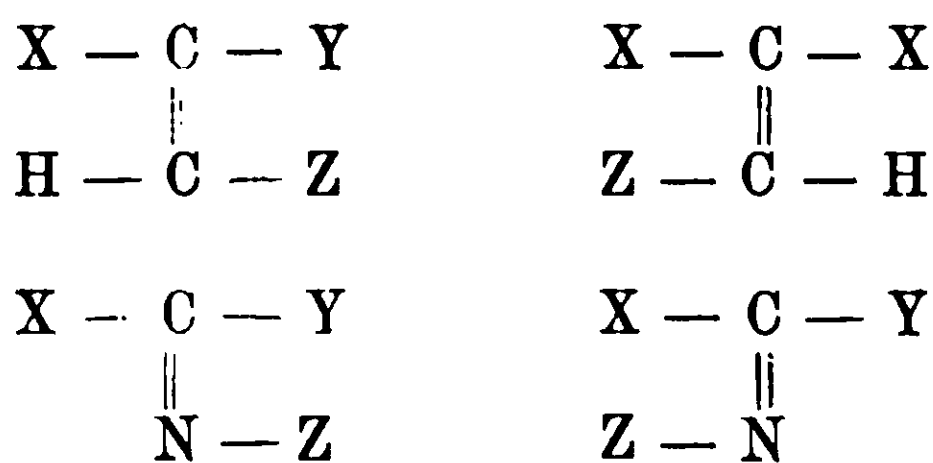
Hantsch e Werner, ai quali si deve una nuova ipotesi stereochimica sulla disposizione degli atomi nelle molecole delle sostanze organiche azotate, considerano invece i fatti scoperti di recente come una conferma delle loro idee che furono esposte, come è noto, in una memoria pubblicata fin dal principio dell' anno corrente nei rendiconti della società chimica tedesca.

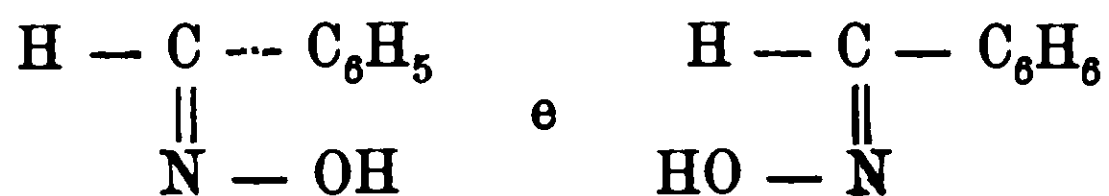
Questi chimici partono dall' ipotesi fondamentale che l' atomo dell'azoto trivalente o le sue valenze non stiano sempre in uno stesso piano, ma che in certi composti le valenze siano dirette verso i vertici di un tetraedro (irregolare) il cui quarto vertice venga occupato dall'atomo dell'azoto.

Ai due composti del carbonio dalla forma $\begin{matrix} X \diagdown \\ Y \diagup \end{matrix} C : (CH)Z$ corrispondono quindi due corpi isomeri azotati dalla forma $\begin{matrix} X \diagdown \\ Y \diagup \end{matrix} C : (N) Z$.

Le configurazioni di queste sostanze si rappresentano con le formolo seguenti, a cui bisogna dare naturalmente un significato geometrico;

$$\begin{matrix} X - C - Y \\ \| \\ H - C - Z \end{matrix} \qquad \begin{matrix} X - C - X \\ \| \\ Z - C - H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} X - C - Y \\ \| \\ N - Z \end{matrix} \qquad \begin{matrix} X - C - Y \\ \| \\ Z - N \end{matrix}$$

Nel caso delle benzaldossime si avrebbero le seguenti configurazioni:

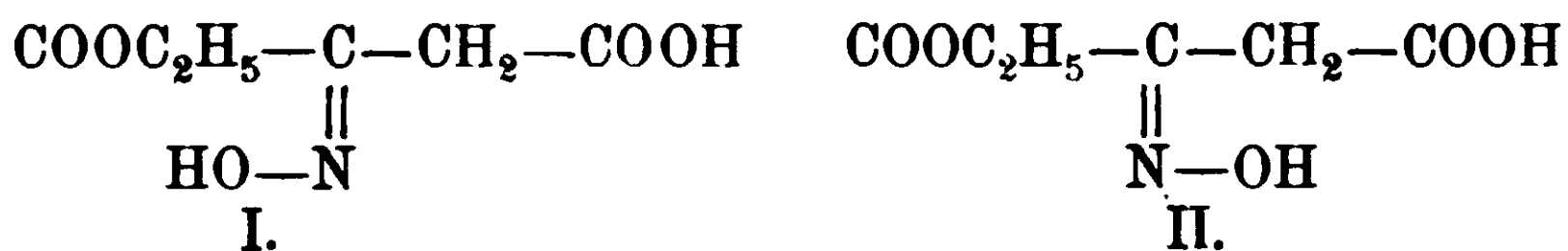
$$\begin{array}{c} H - C - C_6H_5 \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} H - C - C_6H_6 \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Con questa ipotesi si possono spiegare anche i casi d' isomeria delle ossime del benzile e di quelle dei monochetoni.

In questa nota io non mi propongo discutere il valore intrinseco dell'ipotesi di Hantsch e Werner, nè d'indagare se essa sia, oppur no, conforme al concetto che si ha generalmente della valenza. Mi limito soltanto a far rilevare che detta ipotesi nulla ci dice sul processo di formazione delle ossime isomere e che nelle formolo proposte da Hantsch e Werner non sono espresse, secondo me, alcune delle principali proprietà delle ossime; esse non ci danno ragione ad esempio della diversa stabilità degli isomeri. Inoltre la mancanza di casi d' isomeria nelle ossime della serie grassa è un fenomono che non parla certamente in favore dell' ipotesi in questione; si sa infatti che la proprietà di fornire osaime isomere spetta finora soltanto alle aldeidi ed ai chetoni della serie aromatica, nonchè a quei composti carbonilici (aldeide furfurica, furile, tienilfenilchetone) che appartengono a classi di sostanze la cui costituzione si considera analoga a quella dei derivati del benzolo.

Mentre del benzile $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$ si possono avere ossime isomero, non si è riusciti in nessun modo ad ottenerne dal diacetile $CH_3—CO—CO—CH_3$; l'acido fenilgliossilico $C_6H_5COCOOH$ dà, come ha provato Hantsch, due ossime isomere mentre i tentativi fatti per ottenerne dall'acido piruvico $CH_3COCOOH$ riuscirono completamente infruttuosi. Bisogna poi notare in proposito che il comportamento dei composti carbouilici della serie grassa con l'idrossilammina forma da molti anni oggetto di ricerche; quasi tutte le aldeidi e tutti i chetoni di detta serie sono stati trattati con questo reagente, ma di nessuno di questi composti si sono scoperte delle ossime isomere.

L' unico caso d' isomeria di composti ossimmidici della serie grassa, che sembrava confermasse l' ipotesi di Hantsch e Werner

era quello dei due eteri ossimmidosuccinici, ai quali essi avevano attribuito le configurazioni seguenti:

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{l} COOC_2H_5-C-CH_2-COOH \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ \qquad\ \ HO-N \\ \qquad\quad\ \ I. \end{array} & \begin{array}{l} COOC_2H_5-C-CH_2-COOH \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ \qquad\qquad\ N-OH \\ \qquad\qquad\ \ II. \end{array} \end{array}$$

Però da un recente lavoro di Piutti, al quale si deve la scoperta di uno dei due eteri, risulta che molto probabilmente la sostanza da lui ottenuta ha una costituzione differente da quella dell'etere di Ebert.

Col fatto che nè le aldossime, nè le chetossime della serie alifatica non danno luogo ad isomerie, l'ipotesi di Hantzsch e Werner è in evidente contraddizione; dappoichè la causa dell'isomeria risiede secondo essi *nell'asimmetria della molecola* dell'ossima, e perciò di ogni aldossima dalla formola R.CH:NOH e di ogni chetossima $R.C:NOH.R_1$ della serie grassa dovrebbero esistere due isomeri, mentre si sa che tali composti esistono *senza eccezione* in una sola modificazione.

L'importanza di questo fatto non è certamente sfuggita ad Hantzsch e Werner, i quali però non sono ancora riusciti a spiegarcelo in modo chiaro dal punto di vista della loro ipotesi. In prova di ciò basti citare il fatto che per spiegare il fenomeno in questione essi (1) ricorsero finora soltanto alla così detta " isomeria dinamica " di Bischoff, a proposito della quale lo stesso Hantzsch in una nota recente (2) così si esprime: ".....allein auch " ohne dem wäre eine Verwertung seiner (cioè di Bischoff) Anschau- " ungen schon aus dem Grunde unmöglich, weil die dynamische Iso- " merie vorläufig doch nur ein glücklich gewähltes Wort für eine " sehr wohl mögliche, bisher aber doch noch nirgends sicher nach- " gewiesene Form der Isomerie darstellt; um so mehr, als di bishe- " rigen angeblichen Beispiele für dieselben, die sog. isomeren Tri- " methylbernsteinsäuren, durch Bischoff selbst, sowie durch Auwers, " als Derivate der Glutarsäure erkannt worden sind... "

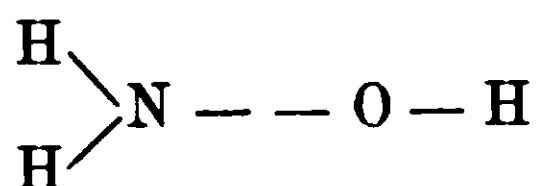
Per completare questo esame storico-critico non mi resta ora

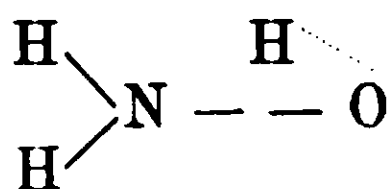
(1) Berichte etc. t. XXIII, pag. 1248.

(2) Berichte etc. t. XXIII, pag. 2324.

che far menzione della quarta ed ultima ipotesi stereochimica sulla costituzione delle ossime isomere.

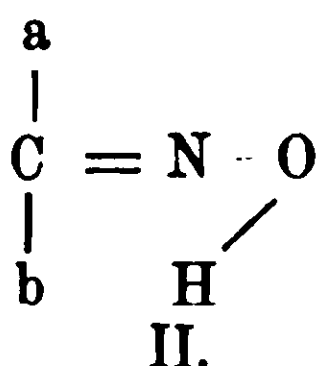
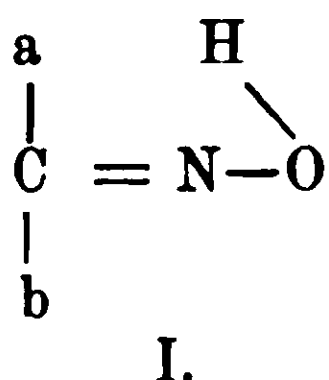
In seguito alla scoperta del fatto che anche i monochetoni forniscono ossime isomere Meyer ed Auwers furono costretti, come già dissi, ad abbandonare la loro prima ipotesi secondo la quale la causa dell'isomeria era dovuta alla presenza del gruppo C—C. Essi non accettano però le idee di Hantzsch e Werner, perchè la ipotesi di questi chimici prevede casi d'isomeria anche per i derivati dell'ammoniaca, per gli azo-ed azossicomposti e per altre sostanze azotate, mentre finora l'isomeria si riscontra esclusivamente nel gruppo delle ossime. La causa di essa deve quindi cercarsi secondo Meyer ed Auwers in una speciale configurazione dell'idrossilammina (1). La struttura di questa sostanza rappresentata mediante i modelli di Kekulé corrisponde allo schema seguente:

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad\; N -\!-\, O - H \\ H \diagup \end{matrix}$$

Van't Hoff e Wislicenus ammettono, come è noto, che nei derivati del metano si verifichi un'attrazione reciproca fra i sostituenti, quando questi sono di natura diversa; detta attrazione modifica la forma del tetraedro che diventa irregolare. Nella molecola dell'idrossilammina l'atomo d'idrogeno dell'ossidrile è esposto all'attrazione dell'ossigeno, cui è unito, ed a quella dell'azoto; perciò è improbabile, secondo Meyer ed Auwers, che esso rimanga fisso nella posizione indicata dalla figura precedente. In seguito alla deviazione delle valenze dell'ossigeno dalla loro posizione normale, prodotta dall'attrazione reciproca, l'atomo dell'idrogeno verrà a situarsi fra l'azoto e l'ossigeno, come è indicato nello schema geometrico seguente:

$$\begin{matrix} H \diagdown \quad\;\; H \cdots \\ \quad\; N -\!-\, O \\ H \diagup \end{matrix}$$

Immaginata così, la molecola dell'idrossilammina può dar luogo ad isomerie; infatti per ogni ossima asimmetrica sono possibili

(1) Berichte, etc. t. XXIII, pag. 2403.

due isomeri, la cui struttura viene espressa dalle configurazioni seguenti:

```
a    H              a
|     \             |
C = N—O             C = N - O
|                   |     /
b                   b   H
    I.                  II.
```

V. Meyer e K. Auwers respingono, come dissi, l'ipotesi di Hantzsch e Werner, perchè questa prevede numerosi casi d'isomeria che finora non furono osservati; ma la stessa obbiezione vale anche contro la nuova interpretazione di Meyer ed Auwers, perchè secondo essi dovrebbero esistere isomeri anche nel gruppo dei composti ossimmidici asimmetrici della serie alifatica; è noto invece il fatto, a cui ebbi già occasione di accennare a proposito dell' ipotesi di Hantzsch e Werner, che di nessun composto carbonilico grasso si conoscono ossime isomere. Questo importante fenomeno può essere spiegato in modo chiaro, evidente soltanto in base alla

Nuova ipotesi sulla struttura delle ossime isomere

che sarà esposta nella seconda parte di questa memoria.

Di tutti i casi d'isomeria in questione ci possiamo dar ragione senza ricorrere alla stereochimica, senza abbandonare cioè il terreno della teoria di Kekulé e di Couper sul concatenamento degli atomi.

Naturalmente io considererò la questione da un punto di vista diametralmente opposto a quello di V. Meyer e Hantzsch e Werner; essi ammettono che alle ossime isomere spetti una struttura *identica*, mentre io dai fatti noti deduco che queste sostanze hanno una costituzione *differente*, e rimetto così in discussione un problema che veniva oramai considerato come definitivamente risolto. Secondo me devono considerarsi ancora come premature tutte le affermazioni in proposito fatte dai diversi autori e specialmente quella di V. Meyer nella sua conferenza (1) sullo sviluppo della

(1) " Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung " von Dr V. Meyer, Professor d. Chemie zu Heidelberg—1890.

stereochimica tenuta di recente in Berlino, ove affermò di avere oramai dimostrato *in modo assoluto* l' identità di struttura delle benzilossime.

A me sembra che V. Meyer avrebbe forse esposto meglio lo stato attuale della questione, se si fosse limitato soltanto a far rilevare, che coloro i quali avevano tentato finora di spiegare le isomerie delle ossime mediante formolo di struttura differenti, avevano tenuto in nessun conto le trasformazioni di queste sostanze osservate dal Meyer e dall' Auwers nel corso delle loro belle ricerche sperimentali, trasformazioni che sembrava potessero essere spiegate in modo soddisfacente ammettendo per le ossime isomere una struttura identica.

Nel ricercare la causa dell'isomeria dei composti ossimmidici e nello stabilire la loro costituzione bisogna tener conto specialmente dei seguenti fatti.

Anzitutto mi sia permesso richiamare nuovamente l' attenzione del lettore sulla mancanza d' isomerie nel gruppo delle ossime alifatiche, fenomeno generale al quale gli studiosi che finora hanno tentato di risolvere il problema che ci occupa, attribuirono, secondo me, poca importanza.

Stabilita la composizione delle ossime isomere ed esclusa la polimeria bisognava ricercare prima di ogni altra cosa la causa per cui i soli composti carbonilici della serie aromatica e sono in grado di fornire ossime isomere; questa questione fu messa invece da tutti in seconda linea, donde l' opinioue generale ed erronea secondo cui le teorie di struttura sarebbero insufficienti a darci ragione dei nuovi casi d'isomeria.

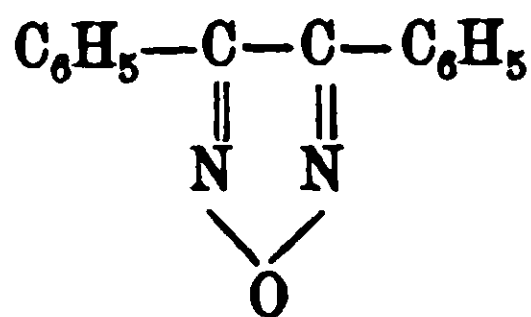
Io procedetti invece in senso inverso; in principio non mi preoccupai della struttura degli isomeri conosciuti, bensì tentai di darmi ragione del fenomeno che ho accennato, cioè della mancanza di ossime alifatiche isomere; considerando che i composti carbonilici aromatici si differenziano da quelli grassi specialmente in questo che i primi costituiscono dei corpi *non saturi*, mentre i secondi, in base alle teorie di struttura, sono combinazioni *sature*, giunsi alla conclusione che la proprietà delle ossime aromatiche di dar luogo ad isomerie era dovuta oltre che alla presenza del gruppo ossimmidico anche a quella *di doppii legami fra gli atomi di carbonio che costituiscono la loro molecola.* Vedremo che stabilito

ciò non era difficile chiarire in modo conseguente il processo di formazione degli isomeri, nonchè la loro struttura; intanto completiamo l'esame dei principali fenomeni generali e caratteristici che presentano le ossime isomere e sui quali si basa la nuova ipotesi.

L'instabilità caratteristica di talune ossime isomere è anche un fatto da prendersi in considerazione; esse si trasformano in corpi isomeri sotto l'influenza di certi agenti chimici con una facilità eccezionale. Senza dubbio esiste un'intima relazione fra la costituzione delle ossime in questione e la loro instabilità; e siccome in nessun caso tali trasposizioni molecolari sono state constatate con certezza nel gruppo delle aldeidi e dei chetoni, e si verificano raramente e solo sotto l'influenza di agenti energici nelle molecole delle ossime più stabili, ne viene di conseguenza che l'ordinamento atomico nella molecola delle ossime instabili deve differire essenzialmente da quello delle molecole dei composti carbonilici e delle ossime più stabili.

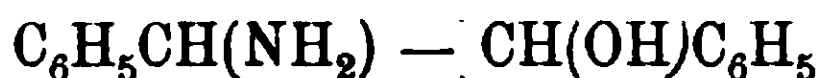
È inoltre da notarsi che le ossime isomere danno derivati isomeri solo nel caso in cui si sostituisca l'idrogeno del gruppo ossimmidico con un radicale alcoolico od acido; sono perciò stabili i soli composti in cui è contenuto il gruppo oesimmidico sostituito (NOR) oppure il gruppo isomero $<\begin{matrix} NR \\ | \\ O \end{matrix}$ che io chiamerei isossimmidico sostituito e nel quale si trasforma talvolta quello normale nell'eterificazione delle ossime. Tutti gli altri derivati in cui non è contenuto uno dei due gruppi, esistono in una sola modificazione. Nessun fatto fa eccezione a questa regola.

Così, per esempio, le tre benzildiossime danno dei derivati acidi e degli eteri dimetilici isomeri, ma non già tre anidridi differenti; l'anidride dalla formula:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C & - & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ & \diagdown\!\diagup & \\ & O & \end{matrix}$$

esiste in una sola modificazione, perchè nella sua formazione

scompare il gruppo ossimmidico e con esso la possibilità dell'esistenza di isomeri.

Per la stessa ragione ossidando le tre benzildiossime si ottiene sempre l'identico prodotto, ed eterificando l'α- e la β-benzildiossima si forma da entrambe accanto agli eteri dimetilici isomeri la stessa base $C_{16}H_{14}N_2$ (1). Riducendo le due benzilmonossime si ottiene la stessa sostanza cioè la difenilossietilammina

$$C_6H_5CH(NH_2) - CH(OH)C_6H_5$$

e non già due basi isomere come faceva prevedere la teoria di Hantzsch e Werner.

Il comportamento delle benzaldossime conferma anche questa regola: eterificandole si ottengono eteri isomeri, sottoponendole all'ossidazione e distruggendo così il gruppo ossimmidico si hanno da entrambi gli stessi prodotti.

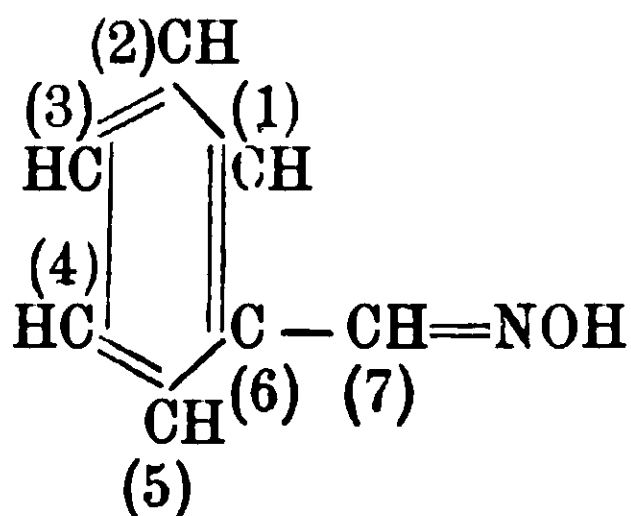
La formazione delle ossime isomere è dovuta, secondo me, sempre ad una trasposizione molecolare analoga a quella che si verifica nella trasformazione delle α-aldossime in β-ossime sotto l'influenza degli acidi.

Per spiegare il meccanismo delle trasposizioni si suole ammettere che avvengano i seguenti fenomeni: anzitutto si scioglie un doppio legame nella molecola del composto, e le due valenze che si mettono in libertà vengono saturate dai componenti in cui si scinde l'agente che provoca la trasposizione (per esempio H e (OH) nel caso dell'acqua), formandosi in tal modo un corpo intermedio pochissimo stabile, dal quale, subito dopo la formazione, si sdoppiano gli elementi addizionatisi. Questo sdoppiamento si ammette

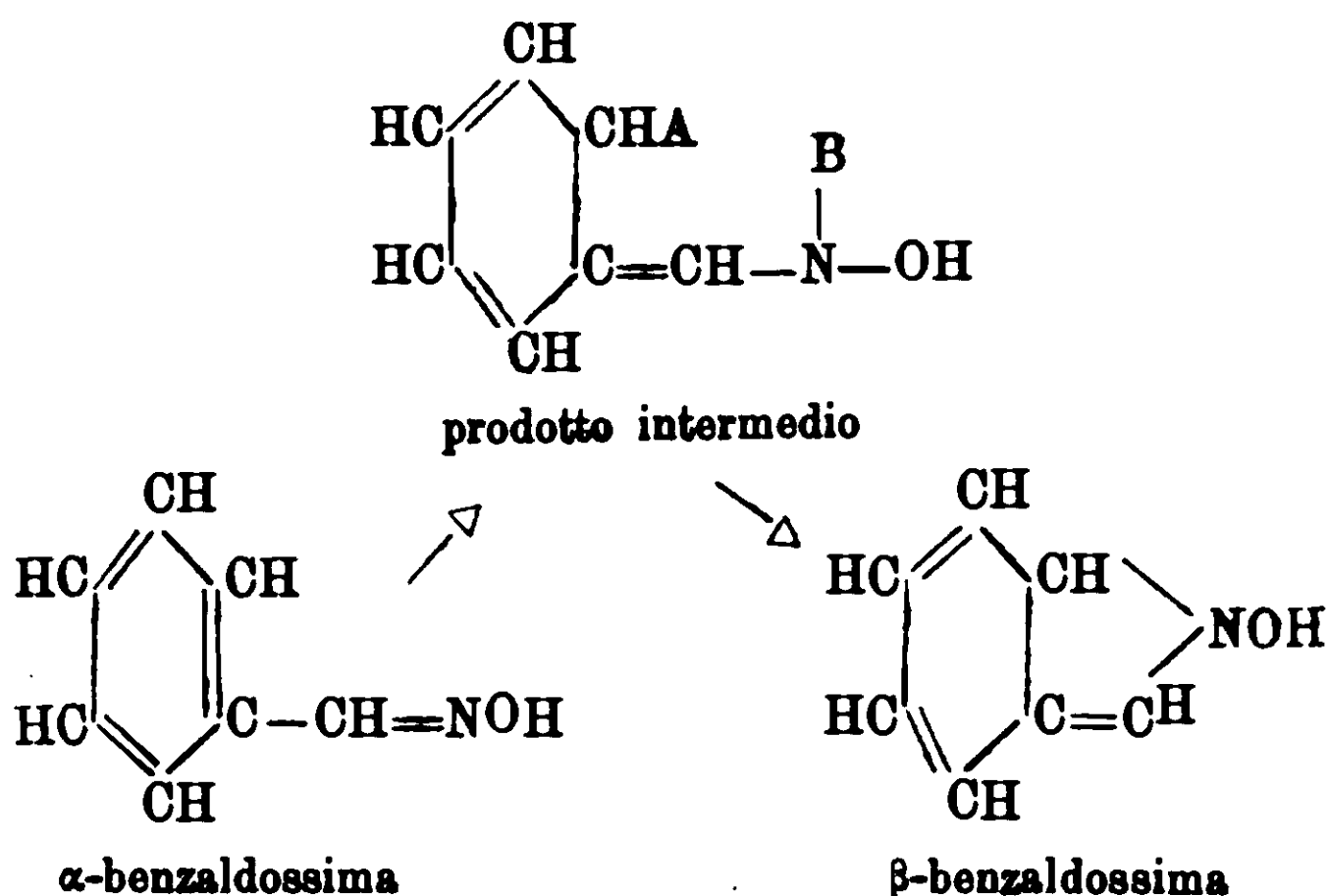
(1) In questa reazione si formano anche due corpi $C_{16}H_{16}N_2O_2$ isomeri degli eteri dimetilici, ma di natura affatto diversa. La costituzione di queste sostanze non è ancora ben chiarita, è però molto probabile che esse siano degli eteri contenenti il gruppo isossimmidico, cioè i radicali alcoolici uniti direttamente all'azoto.

avvenga in un senso diverso da quello in cui si verificò l'addizione ed è così che si giunge ad un isomero del corpo da cui si era partiti. Mi sembra inutile citare dei casi speciali trattandosi di un' interpretazione generalmente ammessa e che ha già servito a darci la spiegazione di numerosi fenomeni; in suo favore parla il fatto che talvolta si riesce in realtà ad isolare i corpi intermedî cui ho accennato.

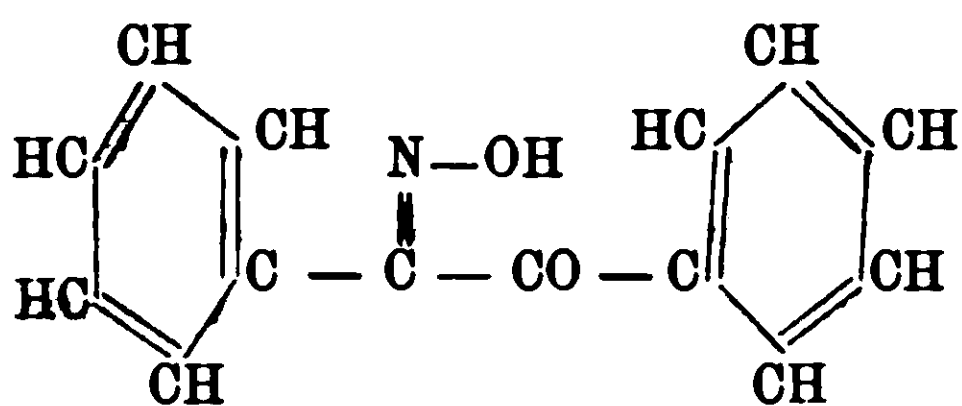
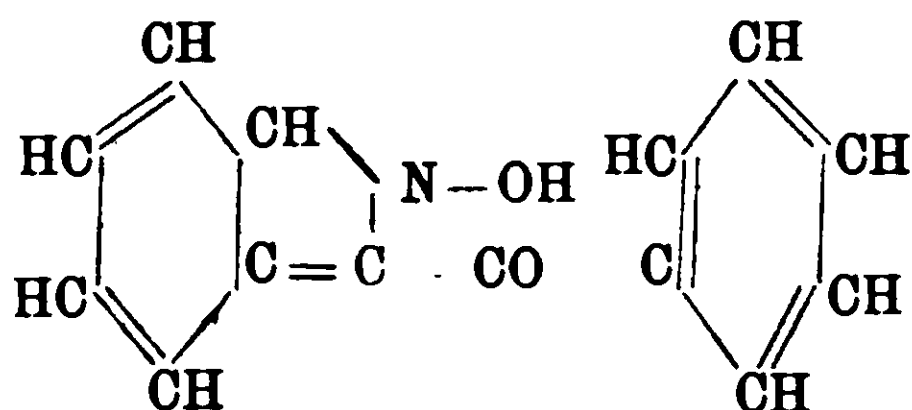
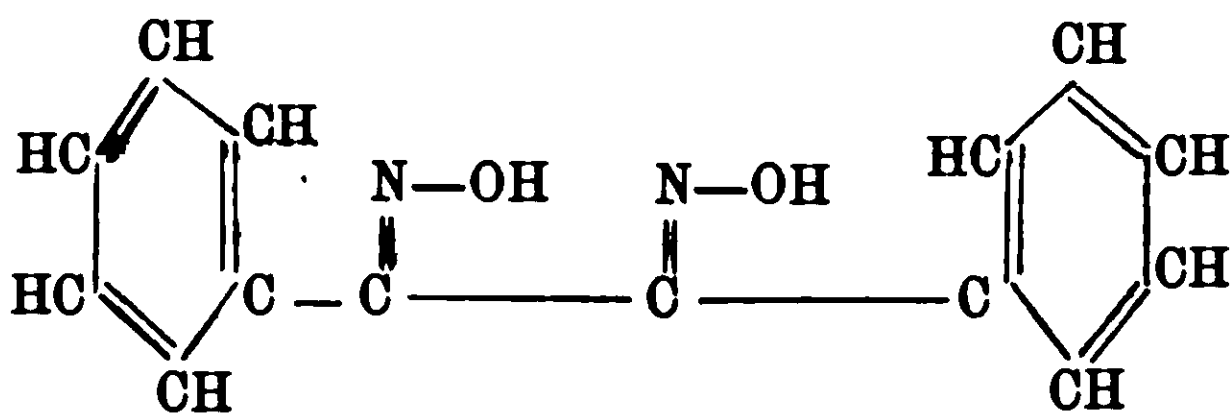
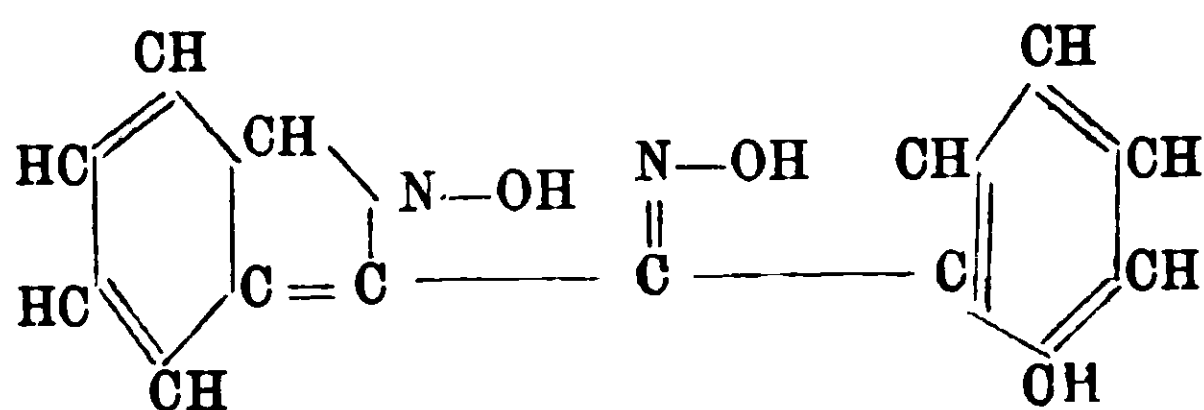
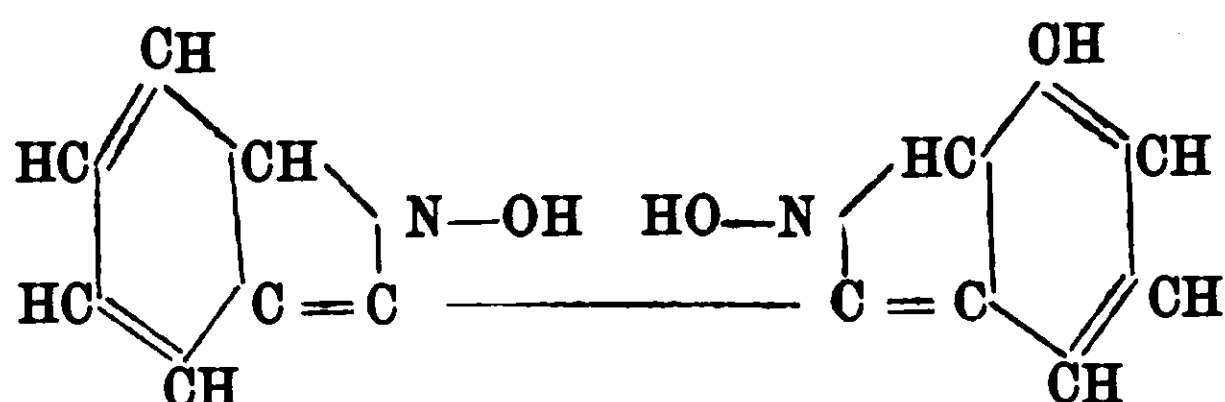
Applichiamo questa interpretazione al caso delle ossime; troveremo che per mezzo di essa non è difficile spiegare le loro isomerie. Consideriamo la trasformazione dell'α-benzaldossima nel suo isomero: la costituzione dell' ossima secondo la teoria di Kekulé corrisponde alla formola seguente:

```
        (2)CH
    (3)//  \(1)
    HC|     ||CH
      |     ||
    (4)|    ||
    HC\\    //C — CH=NOH
        \\ /(6)  (7)
         CH
         (5)
```

Per l'azione dell'acido cloridrico od in generale di una sostanza capace di trasformare l'ossima nel suo isomero io ammetto che si sciolgano due doppi legami, e cioè quello fra l'atomo dell' azoto e l'atomo di carbonio segnato con (7) e quello fra i due atomi di carbonio segnati con (1) e (6); allora avverrà che i due C (6) e C (7) che prima erano uniti da una sola valenza, verranno ad unirsi per doppio legame; la valenza libera di cui disporrà l'atomo C (1) verrà saturata da uno dei componenti dell' agente chimico che provoca la trasposizione; l' altro dei componenti saturerà la valenza libera dell'azoto. Si formerà così un prodotto intermedio che per immediato sdoppiamento dei due componenti addizionatisi (indicati nelle formolo seguenti con A e B) fornirà un composto ossimmidico isomero dell'α-benzaldossima ed avente una costituzione differente. Le trasformazioni si possono rappresentare con le formole seguenti:

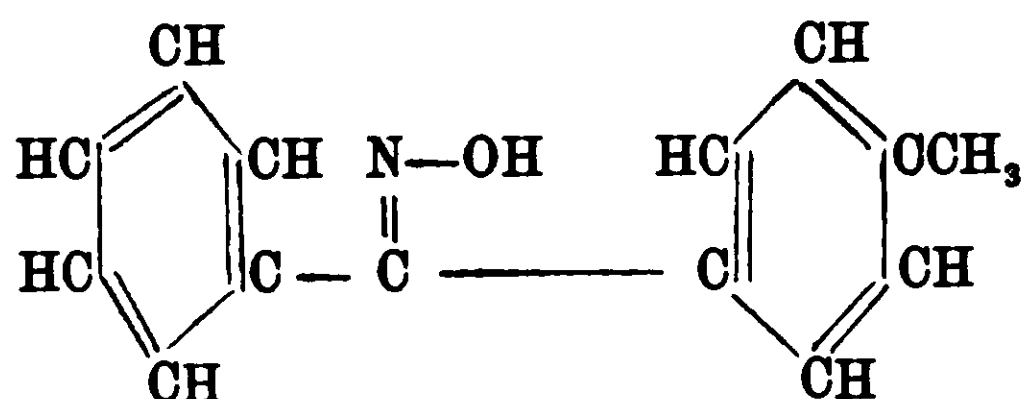
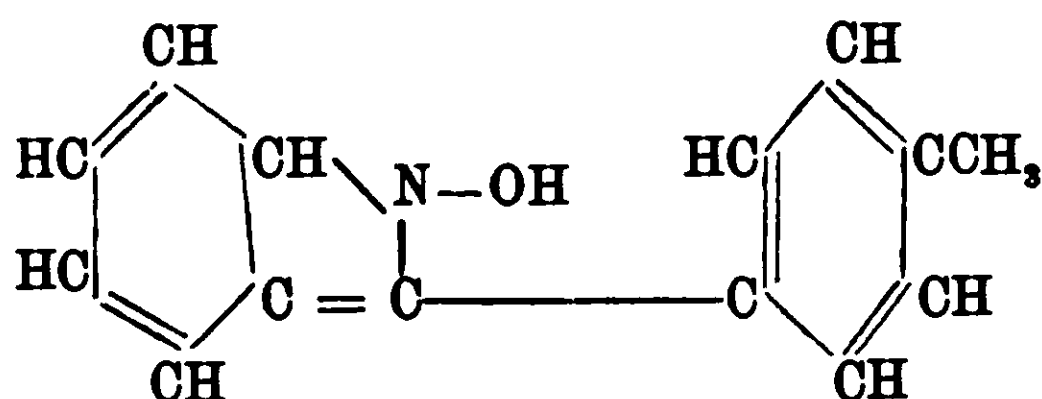
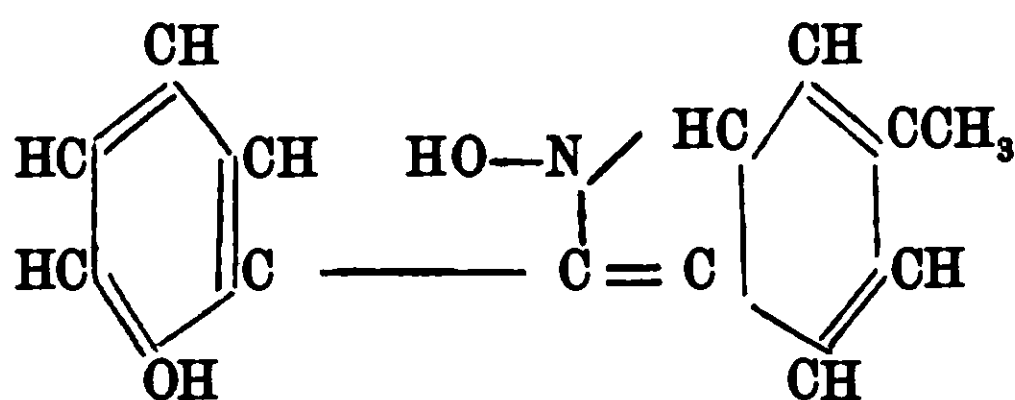
prodotto intermedio

α-benzaldossima

β-benzaldossima

Una costituzione analoga a quella della β-benzaldossima spetta all'isoanisaldossima, alla metanitroisobenzaldossima ed all'isocuminaldossima.

La mia interpretazione è in pieno accordo coi fatti riguardo alle benzilossime; essa prevede due benzilmonossime e tre benzildiossime, cioè tante quante sono quelle conosciute. Le formole esprimenti la struttura delle benzilossime sono le seguenti :

I. benzilmooossima

II. belzilmonoasima

I. benzildiossima

II. benzildiossima

III. benzildiossima

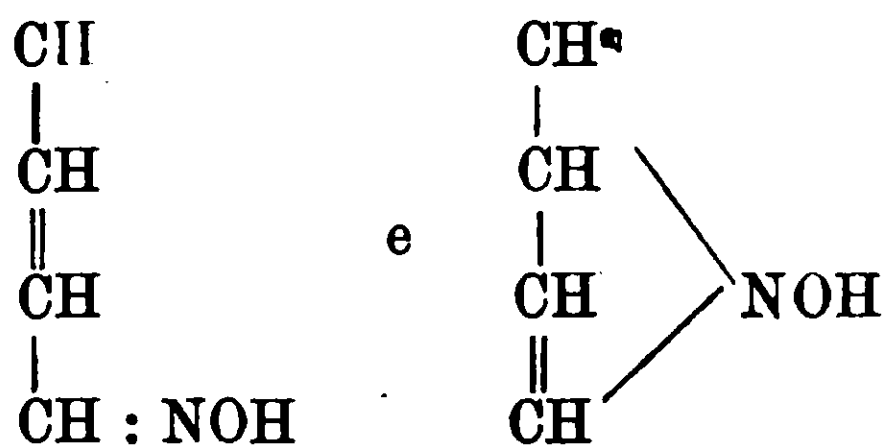
Nello stesso modo s' interpreta la costituzione delle ossime isomere dell'anisile, del p-tolile e del cuminile.

Le ossime dei benzofenoni sostituiti asimmetrici, per esempio del p-tolilfenilchetone, possono esistere secondo la mia ipotesi in tre modificazioni corrispondenti alle formolo seguenti:

I.

II.

III.

Di nessun chetone di questo gruppo si conosce ancora con si-

curezza una terza ossima; bisogna però tener presente che lo studio sistematico dalle ossime dei benzofenoni sostituiti è appena iniziato ed è più che probabile che le ulteriori ricerche confermino la mia ipotesi. Auwers e V. Meyer hanno infatti annunziato che trattando il monobromobenzofenone con una soluzione alcalina di idrossilammina si ottiene un miscuglio di *parecchie* ossime; del clorobenzofenone si conoscono attualmente tre ossime con punto di fusione differente, però mancano ancora le prove definitive della loro diversità. Questo gruppo di ossime merita quindi di essere studiato con cura speciale.

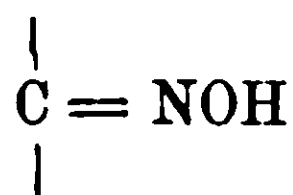
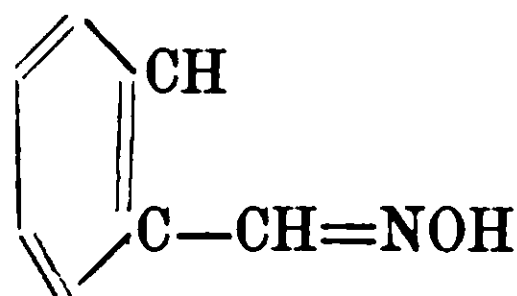
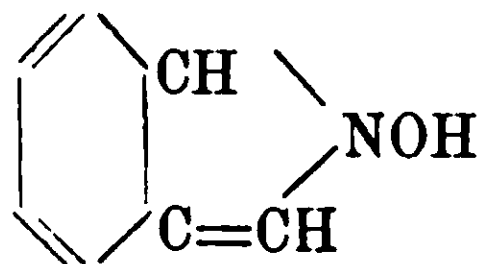
La causa della mancanza di casi d' isomeria nel gruppo delle ossime della serie grassa riesce ora evidente. Secondo la mia ipotesi la formazione degl'isomeri è dovuta ad una trasposizione molecolare nel composto normale contenente il gruppo =C=NOH e perchè questa avvenga è necessario che nella molecola dell'ossima esista, oltre al doppio legame fra azoto e carbonio, per lo meno un secondo doppio legame fra due atomi di carbonio. Questa condizione non è soddisfatta in nessuno dei derivati ossimmidici delle aldeidi e dei chetoni della serie grassa che a differenza dei corpi corrispondenti della serie aromatica non contengono doppi legami fra gli atomi del carbonio. Uno spostamento di valenze, come quello che, secondo me, si verifica nella trasformazione dell'α-benzaldossima è impossibile per un corpo $CH_3 . CH : NOH$ e per tutti gli altri con costituzione analoga, nei quali una od entrambe le valenze dell'atomo di carbonio unito all' azoto sono saturate da radicali grassi; perciò le ossime delle aldeidi e dei chetoni saturi esistono in una sola modificazione.

Le ossime dei composti carbonilici non saturi della serie alifatica possono invece dar luogo ad isomerie; così per esempio sono possibili secondo la mia ipotesi due ossime isomere dell' aldeide crotonica; la loro costituzione corrisponderebbe alle formolo

Per quanto io mi sappia le aldossime alifatiche non sature sono

ancora sconosciute ; io mi propongo di prepararle e di tentare di ottenerne gl'isomeri sia facendo agire sulle aldeidi l'idrossilammina in condizioni diverse sia sottoponendo le ossime normali a trattamenti opportuni; in questo senso verranno studiati anche l' ossido di mesitile ed il forone, nonchè le loro ossime già preparate da E. Nägeli.

Per stabilire la costituzione delle singole ossime isomere dal punto di vista della mia ipotesi, mi baso sulla loro stabilità relativa. Si sa che per trasformare l'α-benzaldossima nel suo isomero è necessaria l'azione di un acido molto energico, mentre la β-benzaldossima si ritrasforma in α-derivato con una facilità straordinaria. Anche le benzilmonossime mostrano una stabilità differente e lo stesso si verifica per le tre benzildiossime ; così l' α benzildiossima si trasforma in β-derivato più difficilmente della γ-benzildiossima, mentre la β-diossima non si trasforma in nessuno dei due isomeri.

Alle ossime più stabili spetta la costituzione normale; esse contengono il gruppo

$$\overset{|}{\underset{|}{C}} = NOH$$

mentre le ossime meno stabili contengono l' azoto unito a due atomi di carbonio; nella γ-benzildiossima, la più instabile, dobbiamo perciò ammettere che entrambi i due atomi di azoto sono uniti a due C differenti. Avremo quindi le seguenti formule di costituzione:

CH
C—CH=NOH

α-benzaldossima

CH
NOH
C=CH

β-benzaldossima

CH NOH HC
C — C—CO—C

γ-benzilmonossima

CH HC
NOH
C = C — CO — C

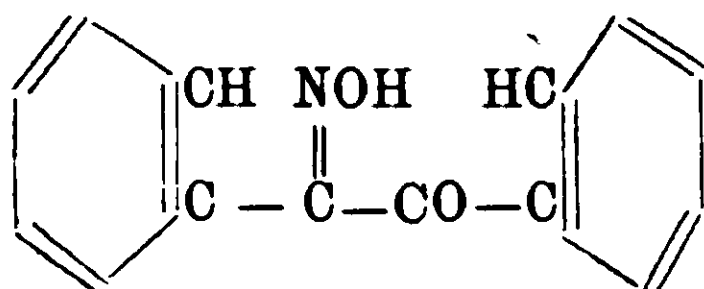
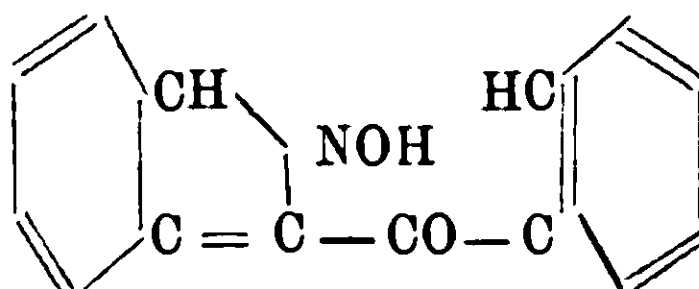
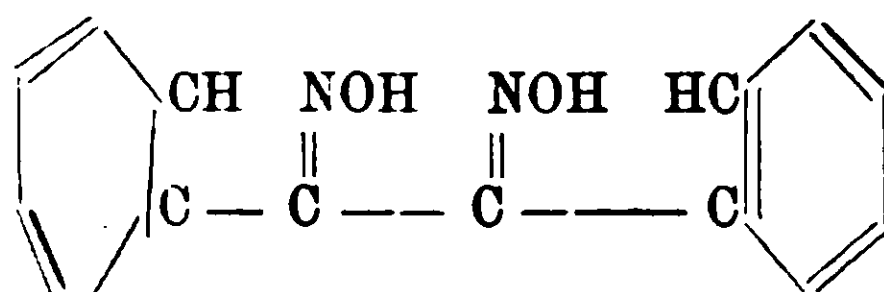
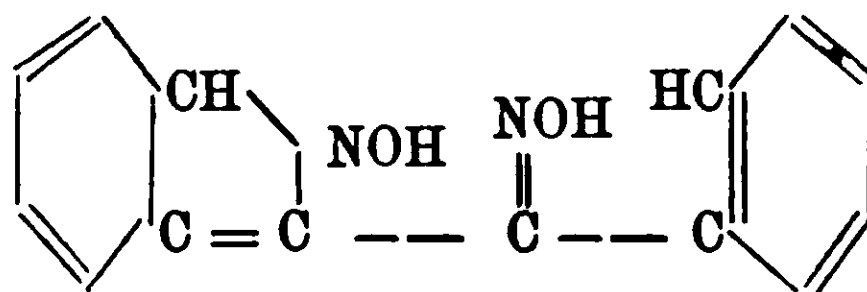
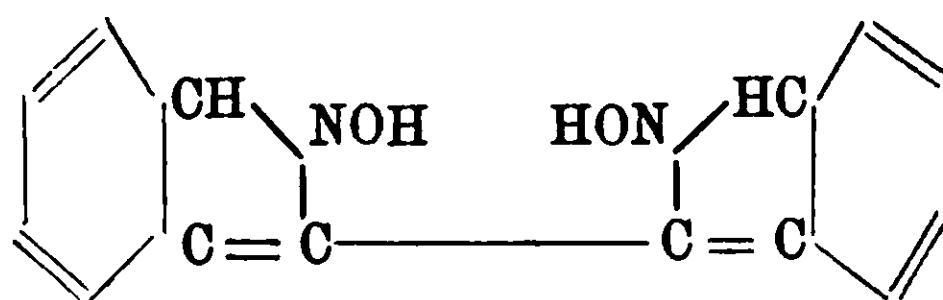
α-benzilmonossima

```
CH   NOH   NOH   HC
      ||    ||
C  —  C  —  C  —  C
```

β-benzildiossima

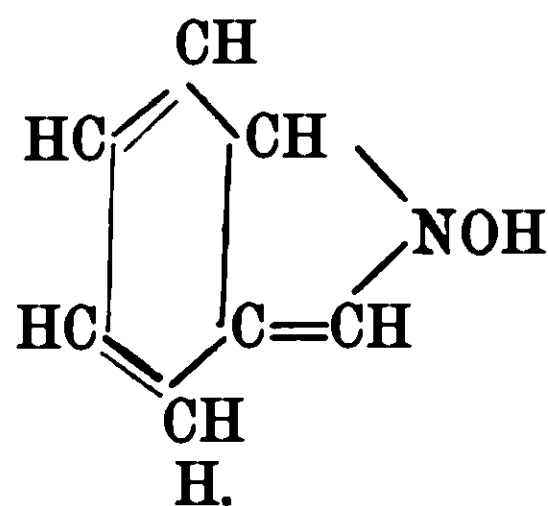
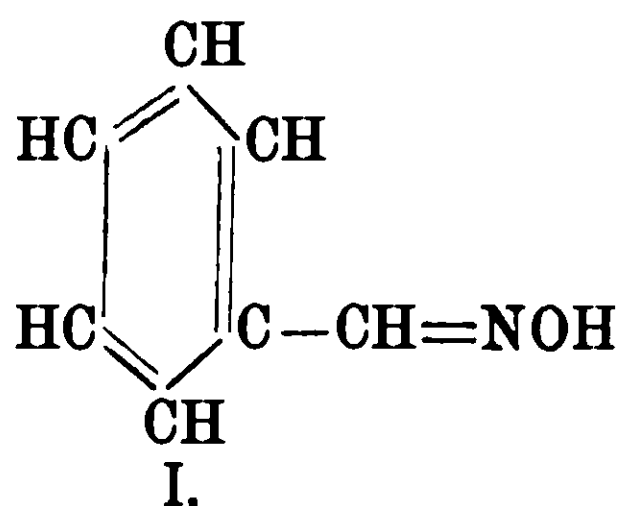
```
CH\       NOH   HC
   \  NOH  ||
    |      ||
C = C  —  C  —  C
```

α-benzildiossima

```
CH\NOH       HON/HC
    |          |
C = C ——————— C = C
```

γ-benzildiossima

In modo analogo si può stabilire la struttura delle altre ossime isomere, basandosi cioè sulla loro stabilità relativa.

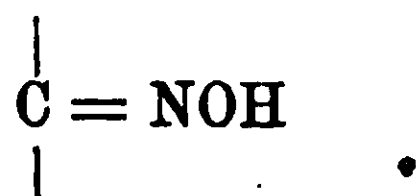
L'aggruppamento atomico che io ammetto nella molecola delle ossime meno stabili, ci spiega la grande facilità con cui esse si trasformano in isomeri. Le due formolo seguenti :

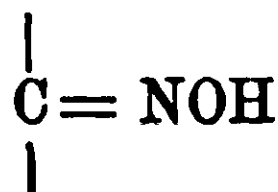
```
       CH                        CH
HC //    \ CH             HC //    \ CH \
  |       ||                |       |     NOH
HC \\    / C—CH=NOH       HC \\    / C=CH /
       CH                        CH
       I.                        H.
```

si differenziano specialmente in questo che nella prima i doppi legami fra gli atomi di carbonio del nucleo sono distribuiti *con simmetria*, mentre nella seconda formola questa simmetria manca; perciò l'α-benzaldossima, cui spetta la formola I, è più stabile della β-ossima costituita secondo lo schema II.

Una relazione fra la simmetria e la stabilità di una molecola è oggi ammessa generalmente, e lo stesso V. Meyer ha fatto una

importante applicazione di questo concetto alla teoria di A. Baeyer sulla stabilità dei nuclei (1).

Il nucleo benzolico asimmetrico delle isoaldossime ed in generale delle ossime meno stabili tende a trasformarsi in quello normale simmetrico; i due atomi di carbonio del nucleo, il cui doppio legame si sciolse in condizioni affatto speciali — nella trasposizione molecolare—tendono a ritornare al loro stato primitivo e ciò spiega l'instabilità delle ossime che non contengono il gruppo

$$\overset{|}{\underset{|}{C}} = NOH$$

Nell' azione dell' idrossilammina sulle aldeidi aromatiche si formano sempre le sole α-ossime ; il benzile ed altri chetoni danno invece un miscuglio di diversi derivati ossimmidici isomeri. Secondo me anche nelle reazioni dei chetoni si formano dapprima ed esclusivamente i composti più stabili contenenti il gruppo

$$\overset{|}{\underset{|}{C}} = NOH$$

i quali nel momento della formazione si trasformano nel modo suesposto in quelli meno stabili. Se talvolta in una stessa reazione si ottengono due prodotti isomeri, ciò è dovuto, molto probabilmente, a processi di trasformazione invertibili che avvengono alternandosi in seno al solvente, oppure al fatto che soltanto in alcune molecole del composto normale si verifica la trasposizione, mentre le altre si riuniscono in gruppi di atomi più complessi e percio più resistenti (2).

(1) Ergebnisse und Ziele etc. S. 27.

(2) " ..... *Umlagerungen* sind in Lösungen mit um so grösser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, als hier verschiedenartige Molekeln in innige Berührung mit einander kommen und dadurch die Atome eine theilweise Umlagerung zu

Riguardo alla formazione delle ossime mi limito a questi conni generali, perchè le attuali conoscenze non permettono ancora di chiarire la natura dei fenomeni in questione; osservo soltanto che la mia interpretazione, secondo cui le ossime meno stabili rappre sentano prodotti di trasformazione di quelle più stabili, non è in contraddizione col fatto che di talune di queste ultime, ad esempio della β-benzildiossima, si è tentata invano la trasformazione in un isomero. Il corpo *già formato* non è capace, è vero, di trasformarsi; ma la trasposizione molecolare è possibile nel momento in cui esso si forma. Numerosi fatti ci obbligano ad ammettere che in chimica organica si verifica spesso un'influenza del così detto stato nascente della molecola sull'andamento della reazione. Così, per citare qualche esempio, riscaldando a 100^0 un miscuglio di rodanato ammonico e cloridrato di anilina si forma dapprima il rodanato di anilina che allo stato nascente subisce una trasformazione in fenilsolfocarbammide; se si parte invece dal rodanato di anilina *già formato* non si riesce a trasformarlo nella tiofenilurea neppure per riscaldamento prolungato a 190^0. Un altro esempio eloquente ci è offerto dalla trasformazione della γ-benzildiossima in anidride; questa si forma facilmente *a temperatura ordinaria* lasciando per alcune ore la γ-diacetildiossima in presenza di idrato sodico; se si parte invece direttamente dalla γ-diossima è necessario un riscaldamento con acqua a 130^0 per ottenere l'anidride.

La ricerca delle cause di tali fenomeni non entra nel compito che mi sono proposto; molto probabilmente essi sono dovuti allo stato di aggregazione delle molecole dei corpi solidi.

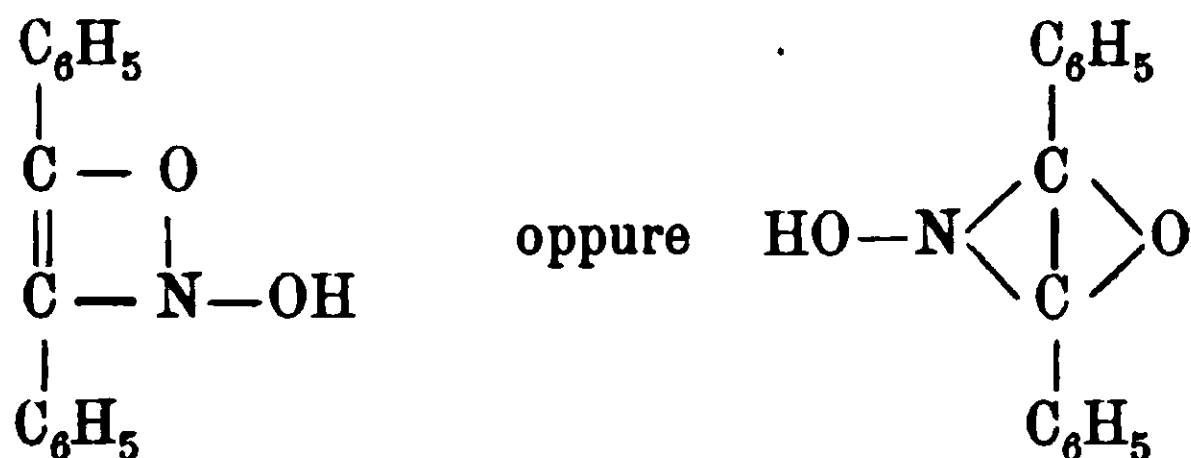
Secondo la mia ipotesi anche le isoaldossime contengono il gruppo ossimmidico normale (NOH) e non già quello isossimmidico; essa è quindi in accordo coi risultati delle esperienze istituite dal

einer neuen von der ursprünglichen, in der isolirten Molekel, verschiedenen Anordnug erfahren können.....

"........ Es istendlich noch zu bemerken, dass, während ein Theil der Molekeln einer Lösung sich im Zustande der Zersetzung befindet, andere sich gleichzeitig zu noch zusammengesetzteren Komplexen vereinigen können, was mit der verschiedenen Bewegungsgeschwindigkeit der Molekeln eines und desselben Gases verglichen werden kann.... " — D. Mendelejeff " Grundlagen der Chemie " St. Petersburg—1890, pag. 101-102.

Dott. Caberti e da me sull'azione della fenilidrazina sulle due benzaldossime (1).

Noto inoltre che con le formole da me proposte per le benzilmonossime si spiega anche il comportamento chetonico di questi corpi, cioè la loro proprietà di trasformarsi in diossime per l'azione dell'idrossilammina, proprietà che esclude in modo assoluto formole di struttura come le seguenti :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C - O \\ \| \quad\ \ | \\ C - N-OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ HO-N \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ | \\ \diagdown C \diagup \end{array} O \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

già proposte da Michael e da altri.

Le due benzaldossime, come fu già detto, danno all' ossidazione prodotti identici; delle tre benzildiossime si conosce del pari un solo prodotto di ossidazione ed una sola anidride. In alcune di queste reazioni avverrà senza dubbio dapprima una trasformazione deil'isossima nel derivato più stabile e qnesto spiega la formazione di prodotti identici.

Così, data la poca stabilità dell'isobenzaldossima, è improbabile che essa reagisca come tale in una reazione piuttosto complessa qual'è 'ossidazione.

L'α-benzildiossima non si trasforma direttamente in anidride, perchè questa può essere ottenuta soltanto scaldando l' α-ossima con acqua a 200-240°, cioè ad una temperatura superiore a quella alla quale l'α-ossima si trasforma in β-derivato.

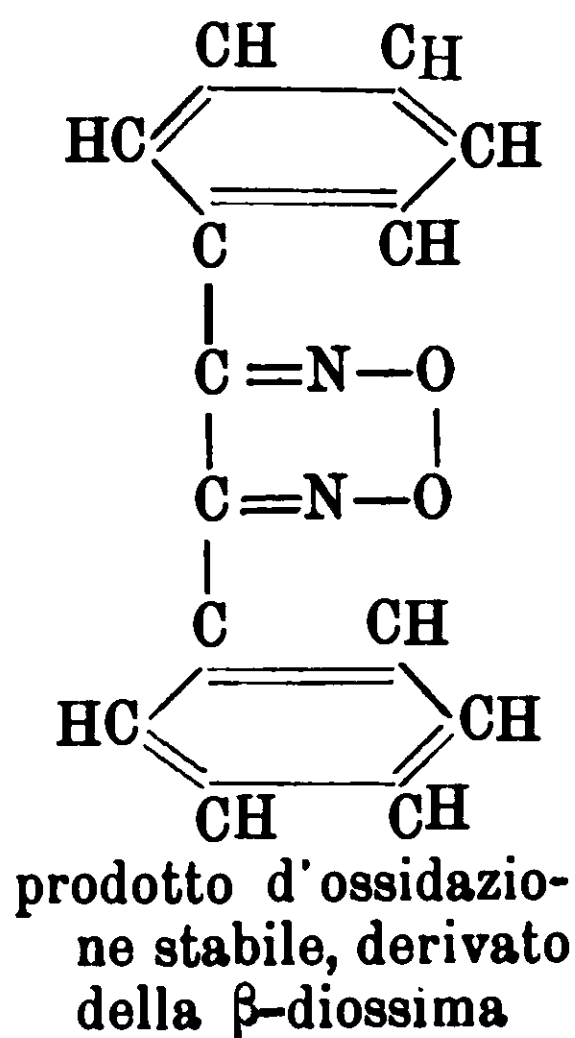
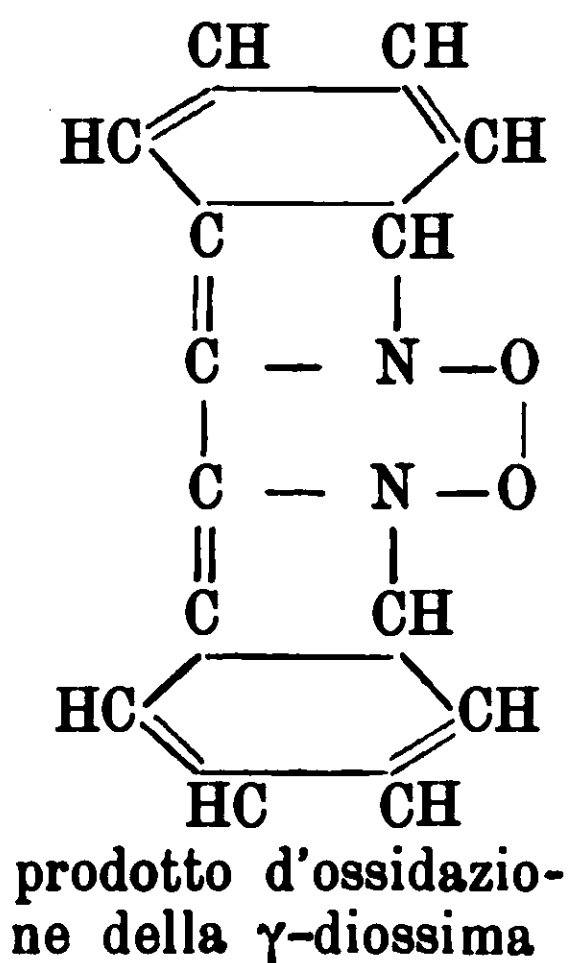
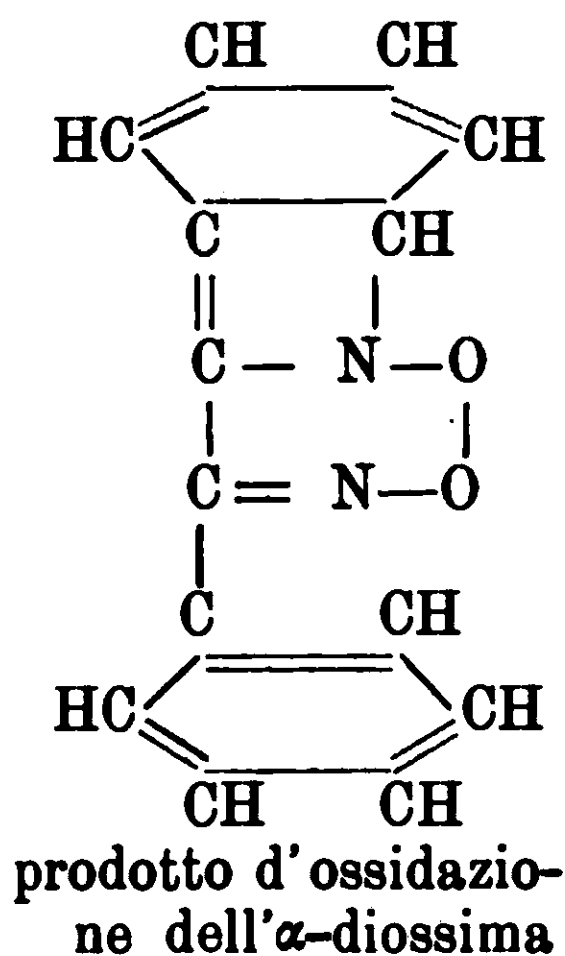
Nell'ossidazione delle benzildiossime sembra invece che non si verifichi dapprima una trasposizione nella molecola dei due composti meno stabili; perciò è probabile che in questa reazione si formino tre prodotti differenti, e che due di essi, cioè i derivati dell'α-e della γ-diossima, si trasformino immediatamente nel prodotto d'ossidazione della β-diossima, al quale dobbiamo attribuire una maggiore stabilità, perchè in esso i doppi legami fra gli atomi di carbonio del nucleo sono distribuiti con simmetria.

(1) V. la seconda comunicazione su questo argomento.

Avremo quindi le trasformazioni seguenti:

prodotto d'ossidazione dell'α-diossima

prodotto d'ossidazione stabile, derivato della β-diossima

prodotto d'ossidazione della γ-diossima

Questa interpretazione non ha nulla di arbitrario; noi dobbiamo infatti tener presente che la causa dell'isomeria nel gruppo delle ossime non risiede in qualche proprietà speciale dell' atomo dell'azoto, come credono Hantzsch e Werner; se così fosse, osservano giustamente Auwers e V. Meyer, questi casi d'isomeria non dovrebbero riscontrarsi unicamente in detto gruppo; anche i derivati dell'ammoniaca, gli azo-e gli azossicomposti ed altre sostanze azotate dovrebbero dar luogo ad isomerie di questo genere. Noi sappiamo invece che finora riuscirono completamente infruttuosi tutti i tentativi fatti da Hantzsch e dai suoi collaboratori per ottenere gli isomeri di sostanze non appartenenti al gruppo dei composti ossimmidici, ma aventi una costituzione asimmetrica secondo l'ipotesi di Hantzsch

e Werner. L'isomeria che ci occupa sembra quindi possibile soltanto nella classe delle ossime e siccome queste sostanze sono caratterizzate dal gruppo ossimmidico, così, sottoponendo le tre benzildiossime ad un trattamento capace di distruggere questo gruppo, noi dobbiamo necessariamente giungere all'identico prodotto.

Da quanto ho esposto fin qui risulta dunque che, pel momento, non è necessario ricorrere a speculazioni stereochimiche per spiegare i casi d'isomeria che presentano le ossime; agli isomeri in questione spetta secondo la mia ipotesi una struttura differente. Le formole di costituzione assegnate ai singoli isomeri corrispondono pienamente al loro comportamento chimico, e la mancanza d'isomerie nelle ossime della serie grassa non è che una conseguenza necessaria del modo con cui io interpreto la formazione delle ossime isomero della serie aromatica e di quella furfurica, mentre di questo fenomeno nè Hantzsch e Werner, nè V. Meyer ed Auwers, nè altri non erano riusciti, con le loro ipotesi stereochimiche a darci una ragione chiara, convincente.

Se le ricerche future proveranno l'esistenza di composti ossimmidici isomeri a struttura identica nella serie alifatica, allora sarà forse necessario discutere il problema della disposizione geometrica degli atomi nelle molecole delle sostanze azotate. Comunque sia, la mia ipotesi avrà spronato a nuove ricerche sperimentali che allargheranno senza dubbio la cerchia delle nostre conoscenze positive.

Ho creduto opportuno trattare in questa memoria esclusivamente dei casi d'isomeria che si riscontrano nel gruppo delle ossime; mi sia però permesso di annunziare che i risultati dei tentativi già fatti per applicare l' ipotesi fondamentale suesposta al problema della costituzione chimica degli acidi maleico, fumarico, itaconico, citraconico e mesaconico mi hanno condotto alla conclusione che anche le cosidette *isomerie geometriche* di queste sostanze e dei corpi non saturi in generale, nonchè le loro trasformazioni caratteristiche si possono spiegare in modo soddisfacente senza tener conto della posizione degli atomi nello spazio.

Intorno a questa idea fo però ampia riserva; ho creduto utile esporla sin da ora perchè dovendo prendere in esame un grandissimo numero di fatti ed i lavori sperimentali non permettendomi di consacrare a studj teorici che una piccola parte del mio tempo, mi sarà possibile ritornare sull' argomento soltanto fra parecchi mesi.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università. Settembre 1890.

Studj sui composti ossimmidici.

(II. *Comunicazione*)

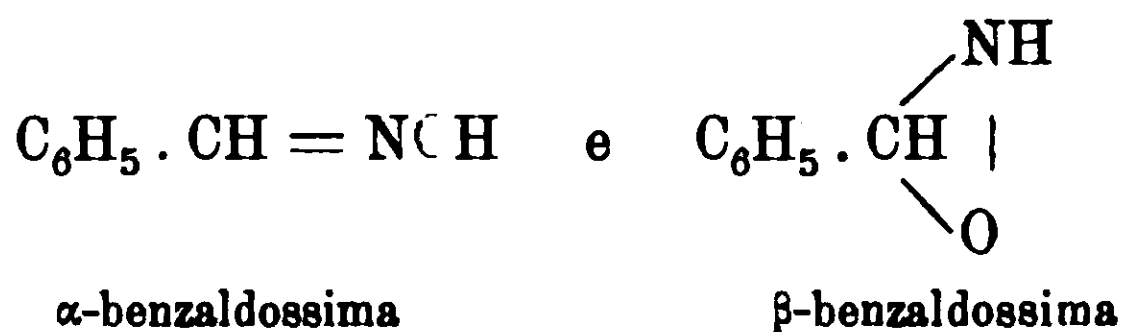
SULL'AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SULLE BENZALDOSSIME;

di G. MINUNNI e L. CABERTI.

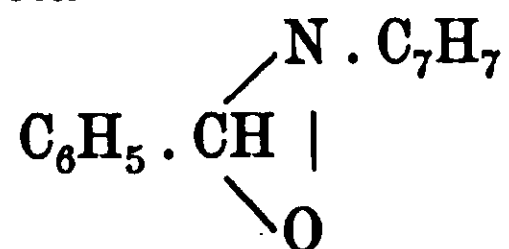
(*Giunta il 10 Settembre 1890*)

La causa dell'isomeria delle benzaldossime deve cercarsi secondo E. Beckmann nella diversa struttura del gruppo ossimmidico; la loro costituzione corrisponde, secondo lui, alle formolo seguenti:

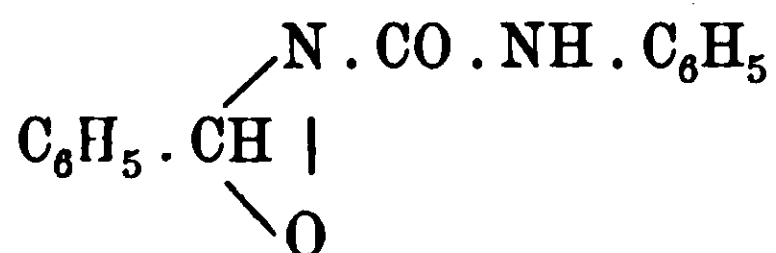
$$C_6H_5 . CH = NOH \quad e \quad C_6H_5 . CH \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

α-benzaldossima — β-benzaldossima

per il fatto che mentre dall'etere benzilico dell'α-ossima si ottiene per sdoppiamento con acido cloridrico acquoso la cosidetta α-benzilidrossilammina $H_2NOC_7H_7$, sdoppiando l' etere benzilico della β-ossima si forma invece una benzilidrossilammina isomera che contiene il radicale benzilico unito direttamente all' azoto. Riducendo gli eteri benzilici delle due ossime con acido jodidrico Beckmann ha inoltre trovato che l' etere dell' α-ossima fornisce ammoniaca, aldeide benzoica e joduro di benzile, mentre che l'etere della β-ossima dà l' aldeide e benzilammina; anche questi fatti parlerebbero, secondo Beckmann, in favore della sua ipotesi.

Secondo H. Goldschmidt i risultati delle esperienze di Beckmann provano soltanto che l'etere benzilico della β-benzaldossima è costituito secondo la formola

$$C_6H_5 . CH \begin{matrix} \diagup N . C_7H_7 \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

ma non permettono di dedurre che anche nella β-ossima sia contenuto il gruppo $\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$, perchè nella formazione degli eteri delle ossime avvengono trasposizioni molecolari come risulta dalle esperienze dello stesso Beckmann e di Goldschmidt.

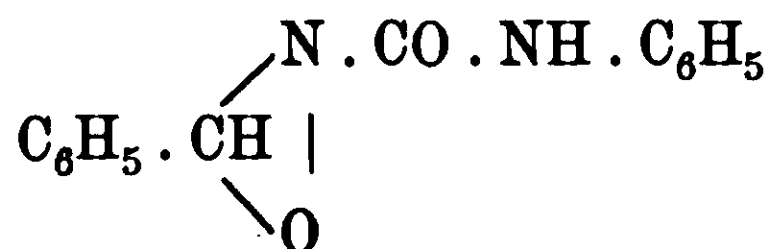
Per determinare la costituzione delle ossime isomere il Goldschmidt si è servito della nota reazione coll' isocianato di fenile; la carbanilido-β-benzaldossima non può avere, secondo lui, la struttura espressa dalla formola

$$C_6H_5 . CH \begin{matrix} \diagup N . CO . NH . C_6H_5 \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

perchè una sostanza così costituita, essendo una specie di urea, non dovrebbe essere decomposta dagli alcali con maggiore facilità della carbanilido-α-benzaldossima cui spetta la formola

$$C_6H_5 . CH : NOCO . NH . C_6H_5$$

e non dovrebbe inoltre trasformarsi facilmente in quest'ultima per l'azione dell'acido cloridrico.

I due derivati carbanilidici si formano invece, secondo Goldschmidt, per addizione dell'isocianato di fenile al gruppo (NOH), e perciò le due benzaldossime devono essere considerate come stereoisomeri. Le sue deduzioni non ci sembrano però ben fondate; sulla stabilità di un composto dalla formola

$$C_6H_5 . CH \begin{matrix} \diagup N . CO . NH . C_6H_5 \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

non si può affermare nulla di preciso, perchè sostanze così costituite non sono ancora conosciute (1).

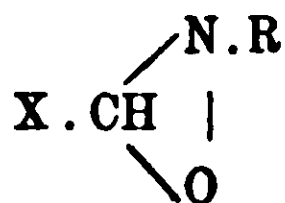
(1) Avevo già inviato alla Redazione della Gazzetta la seconda comunica-

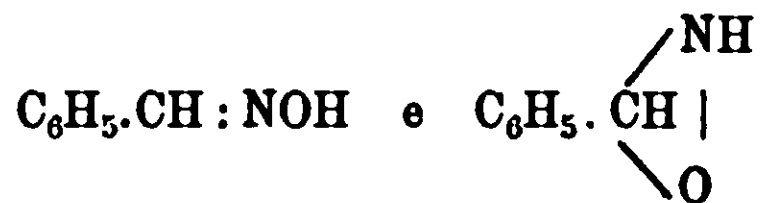
Il trattamento con la fenilidrazina è per ora la via più sicura per constatare in un composto organico la presenza del gruppo (NOH), e perciò ci sembrò interessante studiare l'azione di questa base sulle benzaldossime.

Dalle nostre esperienze che comunichiamo in questa nota, risulta che i due isomeri trattati nelle identiche condizioni con la fenilidrazina forniscono, con sdoppiamento di idrossilammina, il

zione sui composti ossimmidici, quando mi giunse il 12° fascicolo dei Berichte contenente un nuovo lavoro del Prof. Goldschmidt sull'eterificazione delle ossime isomero.

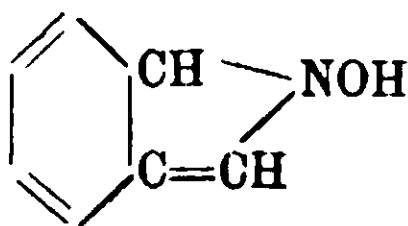
Dalle sue interessanti ricerche risulta in modo evidente che tanto le aldossime normali, quanto le isoossime sono in grado di fornire eteri dalla formola X . CH : NOR (ossieteri); queste ultime danno inoltre, come fu già provato dal Beckmann, eteri contenenti il gruppo isoossimmidico sostituito (azoeteri) ed aventi perciò la struttura

$$X.CH\begin{matrix}\diagup N.R\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$$

Il fatto che anche dalle isoossime si formano ossieteri X . CH : NOR, prova, secondo Goldschmidt, in modo evidente l'identica struttura delle due benzaldossime, dappoichè se la benzaldossima normale e l'isoossima, osserva egli, avessero rispettivamente la struttura

$$C_6H_5.CH:NOH \quad e \quad C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$$

come ammette il Beckmann, allora la prima dovrebbe dare un solo etere $C_6H_5 . CH : NOR$, la seconda un solo etere $C_6H_5.CH - N.R$ (con O a ponte tra CH e N).

$$C_6H_5.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH - N} . R$$

Anche questa argomentazione di Goldschmidt, la quale del resto parlerebbe in favore della formola

$$C_6H_4\begin{matrix}CH \to NOH\\ |\quad\diagup\\ C{=}CH\end{matrix}$$

da me attribuita alle isoaldossime, non mi sembra ben fondata; essa è inoltre in contraddizione con quanto Goldschmidt ha sinora affermato riguardo all'eterificazione considerata come metodo per determinare la costituzione dei corpi organici, ed in prova di ciò basti citare il seguente periodo, col quale egli chiude

noto idrazone dell' aldeide benzoica. Questa reazione avviene in presenza di sostanze basiche, che, come è noto, non alterano le isoossime e perciò dobbiamo ammettere che la β-benzaldossima reagisce come tale con la fenilidrazina.

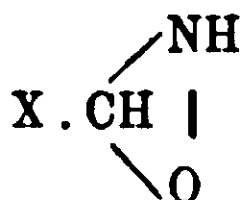
In base all'ipotesi sulla costituzione delle ossime isomere esposta da uno di noi nella precedente comunicazione noi interpretiamo la formazione dello stesso idrazone dalle due ossime nel seguente

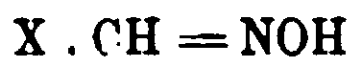
la memoria in questione: "....... Die übliche Alkylirnngsmethode hat wie in "so vielen Fällen auch bei dieser Körperklasse (cioè nel gruppo delle ossime) zu "irrigen Resultaten geführt. Vielleicht tragen meine hier mitgetheilten Versuche "dazu bei, das felsenfeste Vertrauen mancher Chemiker in diese Methode etwas "zu erschüttern ".

Non si comprende perciò come Goldschmidt possa basarsi sui risultati dell'eterificazione per confutare le idee di Beckmann.

Dalla formazione di ossieteri dalle isoossime, osservata dal Goldschmidt, si potrebbe dedurre con sicurezza la presenza del gruppo (NOH) in queste sostanze soltanto nel caso in cui si avessero già le prove che il gruppo

$\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}\right.$ non può trasformarsi in quello (NOH); per ora nessun fatto ci obbliga a ritenere impossibile una tale trasformazione e perciò coloro i quali ammettono nelle isoossime il gruppo $\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}\right.$ potrebbero con egual diritto attribuire la formazione di ossieteri ad un fenomeno di tautomeria e considerare la formola

$$X.CH\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}\right.$$

come la più stabile, la seguente invece

$$X.CH=NOH$$

come la pseudoformola.

Del resto lo stesso Prof. Hantsch, che ora vede nei risultati delle esperienze di Goldschmidt una conferma della sua ipotesi stereochimica, ammise in altra occasione la possibilità che l'atomo dell'idrogeno si stacchi dall' azoto per unirsi all'ossigeno (vedi memoria di Janrenaud sulla formazione dell' acido benzidrossamico Berichte ecc. t. XXII, pag. 1270, nota a pie' di pagina).

A me sembra dunque che, neanche con le nuove esperienze di eterificazione, il Goldschmidt sia riuscito a dimostrare con evidenza l' identica struttura del gruppo ossimmidico nelle due serie di aldossime.

Minunni.

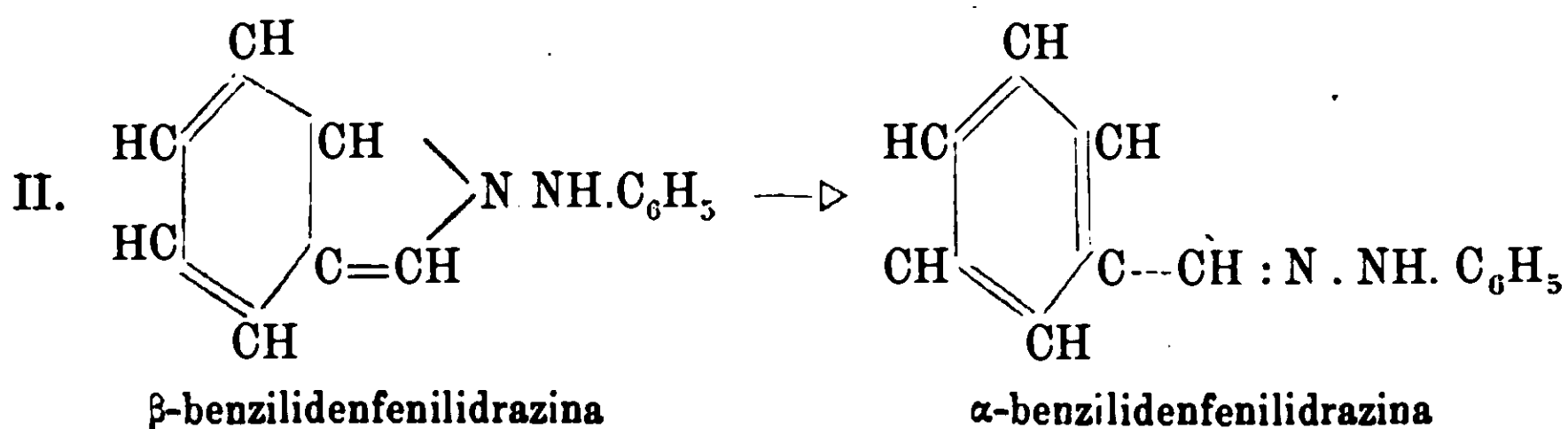
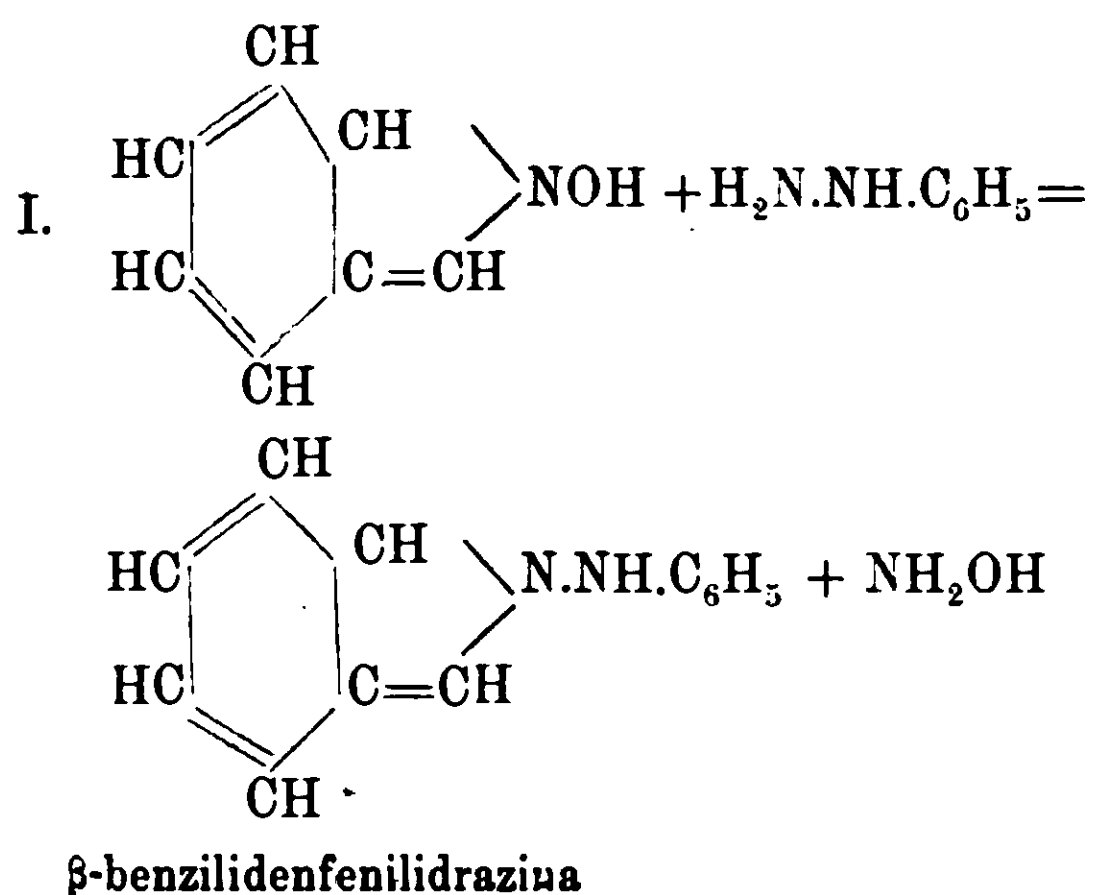
modo: per l'azione della fenilidrazina sulla β-benzaldossima si forma dapprima un isomero della benzilidenfenilidrazina, il quale, si trasforma immediatamente nell'idrazone stabile, per la mancanza del gruppo ossimmidico e per l'asimmetria nella distribuzione dei doppii legami nel nucleo benzolico, cui è unito il residuo idrazinico. Le due fasi della reazione si possono rappresentare nel modo seguente:

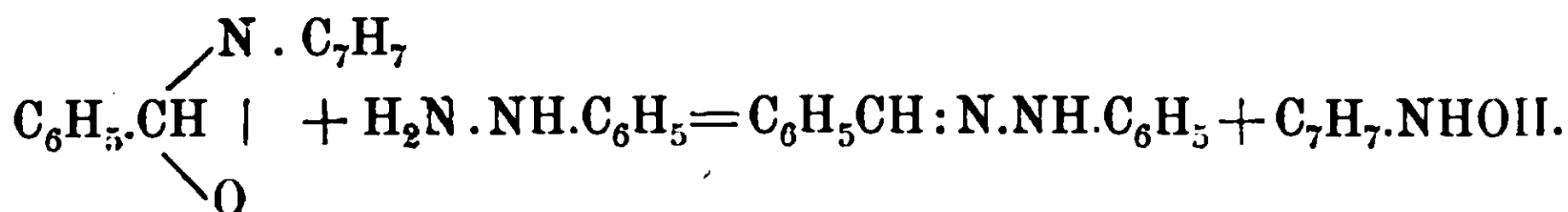
I. (CH, HC, CH, HC, C=CH, CH ring) $>NOH + H_2N.NH.C_6H_5 =$

(CH, HC, CH, HC, C=CH, CH ring) $>N.NH.C_6H_5 + NH_2OH$

β-benzilidenfenilidrazina

II. (CH, HC, CH, HC, C=CH, CH ring) $>N\ NH.C_6H_5$ —▷ (CH, HC, CH, CH, C---CH : N . NH. C_6H_5, CH ring)

β-benzilidenfenilidrazina — α-benzilidenfenilidrazina

Per escludere ogni dubbio sull' esattezza della nostra interpretazione ci sembra però necessario istituire nuove esperienze; e prima di ogni altra cosa bisogna indagare se anche il gruppo isoossimmidico $<\overset{NH}{\underset{O}{|}}$ può essere rimpiazzato dal residuo idrazinico ($= N . NH.C_6H_5$), perchè, dimostrata la possibilità di questa sostituzione, la fenilidrazina non potrebbe essere considerata più come un reattivo caratteristico per constatare la presenza del gruppo ossimmidico normale e quindi neppure con le nostre esperienze sarebbe risolta definitivamente la questione della struttura del gruppo ossimmidico nelle β-aldossime. Lo studio del comportamento degli azoeteri delle β-aldossime con la fenilidrazina ci sembra perciò di

grande importanza; se l'aziono di questa base sul gruppo $\left<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}\right.$ è analoga a quella che essa esercita sul gruppo (NOH), la reazione con l'azobenziletere della β-benzaldossima procederà nel senso indicato dalla equazione seguente (1):

$$C_6H_5.CH\left<\begin{matrix}N . C_7H_7\\|\\O\end{matrix}\right. + H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5 + C_7H_7.NHOH.$$

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

I. α-BENZALDOSSIMA E FENILIDRAZINA.

L' α-benzaldossima fu preparata secondo le indicazioni di Petraczek (2); il rendimento fu quasi teorico. Operando invece secondo il metodo raccomandato recentemente da Beckmann (3), aggiungendo cioè il cloridrato di idrossilammina ad un miscuglio di aldeide benzoica e di soda caustica concentrata e facendo passare acido carbonico nella soluzione dopo di averla agitata con etere, si ebbe un prodotto molto resinoso che non si riuscì a purificare.

In un bagno di acqua salata si riscaldò per alcune ore un miscuglio di parti eguali in peso di α-benzaldossima seccata nel vuoto e di fenilidrazina. Si osservò svolgimento di ammoniaca. Compita la reazione la massa oleosa si rapprese nel bagno bollente in una poltiglia di cristalli che furono lavati dopo il raffred-

(1) Non potendo il Dott. L. Caberti continuare questi studj con me, fui costretto a pubblicare i risultati ottenuti finora, prima di completare la ricerca con lo studio dell'azione della fenilidrazina sugli azoeteri delle ossime.

Unitamente al Dott. G. Corselli sto preparando il materiale necessario per istituire delle esperienze in questo senso. Noi ci proponiamo inoltre di estendere le ricerche ad altre aldossime e chetossime isomeriche, onde vedere se per questa via sarà possibile giungere a derivati idrazinici isomeri che sarebbero, dal punto di vista teorico, di una certa importanza

Minunni.

(2) Berichte etc. t. XV, pag. 2785.

(3) Berichte etc. t. XXIII, pag. 1684.

damento con alcool diluito e poi ricristallizzati ripetutamente dall'alcool assoluto bollente. Si ottennero degli aghi col punto di fusione costante 156-157°.

La determinazione d'azoto fornì i risultati seguenti:
gr. 0,315 di sostanza fornirono cc. 41,6 di azoto a 22° e 744^{mm}.

Cioè per cento in peso:

Azoto 14,63

La formola dell'idrazone dell'aldeide benzoica richiede 14,29 % di azoto. Il punto di fusione dell'idrazone è secondo Fischer 152°,5; campioni non completamente purificati fondono, è vero, a questa temperatura; ricristallizzando però il prodotto ripetute volte dall'alcool, noi abbiamo osservato il punto di fusione 156-157° anche per la sostanza preparata direttamente dall' aldeide benzoica e fenilidrazina.

II. β-Benzaldossima e fenilidrazina.

La β-benzaldossima fu preparata facendo passare una corrente secca di acido cloridrico nella soluzione eterea dell'α-benzaldossima; è assolutamente necessario purificare precedentemente quest'ultima sciogliendola in soda caustica e riprecipitandola con acido carbonico dopo avere agitato ripetutamente la soluzione con etere. Nel decomporre il cloridrato della β-benzaldossima è necessario impiegare una soluzione diluita di carbonato sodico, nel caso contrario la β-benzaldossima si trasforma immediatamente nell' α-composto.

Il miscuglio di parti eguali in peso di β-benzaldossima, cristallizzata dall' etere (p. di f. 128-129°) e seccata nel vuoto, e di fenilidrazina fu sottoposto allo stesso trattamento descritto nel paragrafo precedente. Si osservò anche in questo caso sviluppo di ammoniaca e si ottenne un prodotto che dall'alcool cristallizzava in aghi fusibili a 156-157°.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:
gr. 0,2984 di sostanza fornirono cc. 39,2 di azoto a 20° e 751^{mm}.

Cioè in 100 parti;

	trovato	calcolato per $C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5$
Azoto	14,84	14,29

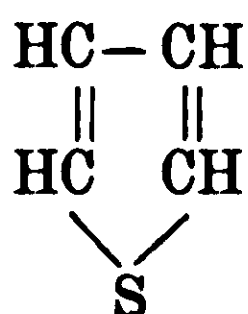
Palermo. Istituto chimico dell'Università.

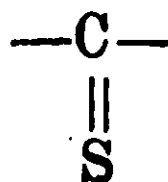
Sul tiofene;

Nota di GAETANO MINUNNI.

(*Giunta il 10 Sett. 1890*).

La sorprendente analogia che esiste fra il benzolo ed il tiofene e fra i loro derivati, indusse V. Meyer sin dal principio delle sue ricerche sul tiofene ad attribuirgli la costituzione espressa dalla formola :

```
HC—CH
||  ||
HC  CH
  \/
  S
```

che però non fu ancora provata in modo evidente, e deve essere considerata soltanto come molto probabile (1). Non è impossibile che nel tiofene esista il gruppo

```
—C—
 ||
 S
```

quantunque molti fatti, fra cui l' indifferenza del tiofene verso la fenilidrazina parlino contro l'ipotesi che esso sia un tiochetone.

Nelle memorie di V. Meyer io non riuscii però a trovare nessuna indicazione sulle condizioni in cui egli si mise nello studiare il comportamento del tiofene con la fenilidrazina, ed il dubbio che egli avesse operato, come al solito, in soluzione, mi spinse ad istituire nuove esperienze scaldando le due sostanze direttamente senza impiego di solventi sia a fuoco nudo in vaso aperto, sia in tubo chiuso a temperatura elevata.

Il risultato delle mie esperienze fu sempre negativo; anche per trattamento diretto il tiofene non reagisce quindi menomamente con la fenilidrazina.

Le ricerche, a cui ho accennato, mi condussero però alla scoperta di un fatto interessante; trattando il tiofene, preparato secondo il metodo di Volhard ed Erdmann, con la fenilidrazina in

(1) V. Meyer—Die Thiophengruppe. Braunschweig, 1888, pag. 31.

condizioni speciali osservai la formazione di una sostanza cristallina, che riuscii ad identificare col così detto fenilsolfocarbazinato di fenilidrazina, cui spetta la formola

$$(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$$

e che fu ottenuto per la prima volta da E. Fischer per l'azione della fenilidrazina sul solfuro di carbonio.

La formazione di questa sostanza prova quindi che il tiofene sintetico contiene costantemente solfuro di carbonio, la cui quantità, in base ai calcoli da me fatti, può ammontare sino al 0,5 % in peso.

Descrizione delle esperienze.

Il tiofene impiegato bolliva a temperatura costante ed all'analisi aveva dato cifre normali.

In un palloncino preparai un miscuglio di 20 gr. di fenilidrazina libera e 20 gr. di tiofene; non si produsse nulla di rimarchevole; soltanto lungo le pareti del recipiente si osservavano tracce di una sostanza cristallina. Unito il matraccio ad un refrigerante ascendente s'incominciò a riscaldare blandamente a fuoco nudo il miscuglio e dopo pochi minuti si osservò *uno sviluppo violento di idrogeno solforato*, che cessò completamente dopo 4 ore e mezza circa.

Visto che per raffreddamento non si separava nulla di solido, si sottopose il liquido bruno alla distillazione frazionata in un bagno di paraffina. Fra 80-90° passò un liquido incoloro che ridistillato a b. m. passò tutto a 84° e fu riconosciuto per tiofene puro; se ne ottennero gr. 18.

La parte meno volatile fu distillata a pressione ridotta in corrente d'aria, perchè riscaldata a fuoco nudo si decomponeva con sviluppo di vapori ammoniacali; il liquido passò quasi tutto fra 127-131° essendo la pressione 20 mm. e la temperatura del bagno di paraffina 145-150°; il distillato era fenilidrazina pura, come fu provato mediante la reazione di E. Fischer con l'aldeide benzoica.

Risultati identici si ottennero riscaldando in tubi chiusi a 220° per circa 6 ore parti eguali tiofene e fenilidrazina.

Evidentemente lo sviluppo dell'idrogeno solforato era dovuto a qualche impurità; infatti riscaldando una porzione di tiofene con litargirio in tubo chiuso a 200-210° per circa sei ore, si osservava formazione di solfuro di piombo che non era però dovuta a decomposizione parziale del tiofene, perchè operando nello stesso modo col tiofene proveniente dal trattamento precedente non si formavano più tracce di solfuro.

Se si fa gocciolare la fenilidrazina sul tiofene, precipita una sostanza cristallina solubile in un eccesso di base, ragion per cui la sua formazione mi era sfuggita nel precedente trattamento. Per isolare il prodotto si procede nel modo seguente: si trattano 10 parti in peso di tiofene con una parte di fenilidrazina; si filtra il precipitato che si forma dopo pochi minuti, si lava sul filtro con etere assoluto, in cui esso è pochissimo solubile, e si secca nel vuoto su acido solforico; non bisogna conservare la sostanza su carta all'aria perchè si decompone in poco tempo annerendosi.

Nel tiofene già riscaldato con litargirio la fenilidrazina non ingenera alcun precipitato; inoltre se dal miscuglio di fenilidrazina e tiofene commerciale, da cui si separò il precipitato, si distilla il tiofene e poi si tratta questo nuovamente con la base, si ottengono del pari risultati negativi.

La sostanza preparata come fu detto, si presenta in belle laminette bianchissime e splendenti; dopo breve tempo però diventano grigie anche se conservate nell'essiccatore, e sugli orli della capsula in cui fu tenuta si deposita col tempo uno strato sottilissimo di sostanza amorfa d'un colore giallo-bruno. I cristalli sono untuosi al tatto; si sciolgono facilmente nell'alcool, pochissimo nell'etere, nella licroina, nel benzolo e nel cloroformio. Le soluzioni sono pochissimo stabili, e in breve si colorano intensamente in bruno, perciò i tentativi di cristallizzazione non diedero risultati soddisfacenti. Avendo abbandonato a sè durante la notte una soluzione eterea perfettamente incolora, la trovai l'indomani colorata in bruno ed aggiungendo licroina precipitò un prodotto completamente resinificato. Un campione di sostanza cristallizzato rapidamente dal benzolo fondeva a 90-91°, mentre il punto di fusione del prodotto purificato per semplice lavaggio con etere fu trovato 94° se si riscaldava la sostanza lentamente, e 96° per riscaldamento più rapido; in ogni caso però la sostanza si fonde con violenta de-

composizione accompagnata da sviluppo di idrogeno solforato.

Dai saggi qualitativi risultò che la sostanza conteneva azoto e solfo.

Aggiungendo cloruro di platino ed acido cloridrico alla soluzione alcoolica del prodotto, questa si colora subito in bruno intenso; si osserva inoltre un leggiero innalzamento di temperatura, un lento sviluppo di gas e dopo alcuni minuti la formazione di un precipitato bruno resinoso che non fu ulteriormente studiato.

La sostanza si scioglie facilmente anche in acetone; questa soluzione dà con acetato di piombo un precipitato cristallino bianco che si colora in rosso per un eccesso di reattivo; è solubile anche in potassa caustica diluita; trattando la soluzione alcalina con acido solforico diluito si ottiene un precipitato in forma di laminette splendenti inquinate di una materia colorante che imprime al prodotto un colore verde.

Queste proprietà provano a sufficienza l'identità del mio prodotto col fenilsolfocarbazinato di fenilidrazina ottenuto da E. Fischer (1) per l'azione della fenilidrazina sul solfuro di carbonio.

La combustione della sostanza mi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,2354 di sostanza fornirono gr. 0,4665 di anidride carbonica e gr. 0,127 di acqua; donde si calcola per cento:

Carbonio	54,04
Idrogeno	5,99

Queste cifre non corrispondono molto bene, è vero, con quelle richieste dalla formola $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$, per la quale si calcola per cento:

Carbonio	53,43
Idrogeno	5,48

ma a questo disaccordo non bisogna dare nessuna importanza per diversi motivi; anzitutto devo osservare che il Fischer analizzò il suo prodotto poche ore dopo di averlo preparato onde impedire che si alterasse, mentre il campione da me analizzato rimase, per ragioni indipendenti dalla mia volontà, per circa quaranta giorni nell' essiccatore; bisogna anche tener conto che si tratta di una

(1) Annalen d. Chemie, t. 190, pag. 114.

sostanza che già a 94° si decompone con estrema violenza, e che per mancanza di prodotto io non potei fare che una sola combustione.

Alle proprietà della sostanza già descritte se ne deve aggiungere un' altra non meno caratteristica, osservata da me per la prima volta in occasione di alcune esperienze istituite allo scopo d'indagare se l'impurità del tiofene fosse dovuta ad un'alterazione di questo corpo causata dall'azione lenta dell'ossigeno dell'aria (1).

Facendo gorgogliare a freddo una corrente secca di ossigeno in una soluzione della sostanza da me ottenuta dal tiofene, osservai uno sviluppo d'idrogeno solforato. Ripetei questa esperienza con alcuni grammi di fenilsolfocarbazinato di fenilidrazina preparato secondo le indicazioni di Fischer; sospesi il sale in solfuro di carbonio in cui esso è poco solubile, e per scioglierlo completamente a freddo aggiunsi alcune goccie di alcool assoluto; indi feci passare per qualche tempo una corrente di ossigeno attraverso la soluzione. Oltre allo sviluppo dell' idrogeno solforato constatai che dalla soluzione si separava dopo alcuni giorni una bella sostanza bianca cristallina le cui proprietà corrispondono perfettamente a quelle della difenilsulfocarbazide

$$(C_6H_5N_2H_2)_2CS$$

già descritte da E. Fischer (2). Questa sostanza si ottiene dall'acido fenilsolfocarbazinico e dal fenilsolfocarbazinato di fenilidrazina che riscaldati si decompongono in idrogeno solforato e difenilsulfocarbazide.

Nell'azione dell' ossigeno sul solfocarbazinato di fenilidrazina si forma molto probabilmente dapprima un prodotto di addizione con l' ossigeno che si scinde immediatamente in difenilsulfocarbazide, idrogeno solforato ed ossigeno; in favore di questa interpretazione parla il fatto che facendo gorgogliare l' ossigeno nella

(1) Il fatto che un campione di tiofene preparato di fresco e con cure speciali nella fabbrica di Kahlbaum reagiva con la fenilidrazina identicamente a quello adoperato nelle precedenti esperienze e dava anche lo stesso rendimento in sostanza fusibile a 96° (gr. 0,38 da gr. 50 di tiofene) provò poi in modo evidente che il corpo contenuto nel tiofene sintetico non ora un prodotto di alterazione di quest'ultimo.

(2) Annalen der Chemie t. 190, p. 119.

soluzione bollente del solfocarbazinato non si osserva sviluppo di idrogeno solforato; la temperatura elevata impedisce evidentemente la formazione del prodotto di addizione.

Questa nuova reazione conferma pienamente la presenza del solfuro di carbonio nel tiofene sintetico, e non è quindi improbabile che nelle altre sintesi del tiofene e dei suoi omologhi basate sull' impiego dei solfuri di fosforo si formi anche solfuro di carbonio.

Il percento in solfuro di carbonio nel tiofene rettificato ammonta in media a gr. 0,202; le prime porzioni che si hanno nella rettificazione ne contengono naturalmente una quantità di molto maggiore.

In seguito alla scoperta del solfuro di carbonio nel tiofene sarebbe utile ripetere la determinazione di alcune delle sue costanti fisiche specialmente del calore di combustione e dell' indice di rifrazione, costanti sulle quali, secondo alcuni studiosi, ci possiamo basare per determinare la struttura delle sostanze organiche.

Il metodo per purificare il tiofene risulta, senz'altro, da quanto ho comunicato in questa nota.

Appendice.

Sopra una pretesa impurità della fenilidrazina commerciale

In una notizia pubblicata alcuni anni fa nel Journal für prakt. Chemie (t. **32**, p. 430) il Prof. E. v. Meyer comunicò il fatto che mescolando la fenilidrazina col benzolo ed agitando la soluzione si separa un corpo cristallino in forma di laminette untuose al tatto; esso contiene solfo, fonde a 96^0, è pochissimo stabile specialmente in soluzione e si scioglie in soda caustica; trattando questa soluzione con acido cloridrico si ottiene un precipitato verde. E. v. Meyer crede che questo corpo sia un' impurezza contenuta nella fenilidrazina; secondo me invece esso non è altro che fenilsolfocarbazinato di fenilidrazina, come è provato a sufficienza dalle proprietà della sostanza e dal fatto che il benzolo del commercio contiene sempre solfuro di carbonio (1).

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

(1) Handbuch der chem. Technologie von R. v. Wagner, XIII Auflage, 1890, pag. 611.

Sulla formola dell'acido fluoridrico;

di E. PATERNÒ ed A. PERATONER.

(*Giunta il 16 Sett. 1890*).

Le esperienze di Mallet (1) dimostrarono che, contrariamente a quanto asseriva Gore (2), la formola che deve attribuirsi all'acido fluoridrico gassoso non è semplice, almeno alla temperatura ordinaria, ma bensì doppia H_2F_2, e che la scissione in molecole semplici avviene solamente al di sopra di 100°. Ed infatti mentre il Gore determinando la densità di vapore dell'acido a 100° ottenne il

93,3 98,5 85,8 88,1 %

del volume teorico corrispondente alla formola HF, il Mallet operando alla temperatura di 25-30° ebbe numeri vicini al 50 %. Potendo l'ingegnoso ma difficile metodo sperimentale seguito dal Mallet, del quale egli stesso rileva i difetti e gli errori, lasciare qualche dubbio sui risultati ottenuti, ci è sembrato non privo d'interesse di studiare il comportamento dell'acido fluoridrico in soluzione acquosa rispetto alla legge di Raoult. Ed abbiamo cominciato collo studio delle soluzioni acquose di acido cloridrico di varie concentrazioni, onde potere poi paragonare i due idracidi.

Per le determinazioni coll'acido cloridrico abbiamo sciolto un peso determinato di soluzione titolata in un peso noto di acqua. Nelle esperienze coll'acido fluoridrico invece abbiamo prima fatto delle soluzioni di concentrazione sconosciuta, ed in quantità pesate di queste abbiamo determinato volumetricamente l'acido con soluzione $\frac{N}{10}$ di potassa caustica.

L'acido fluoridrico usato in queste esperienze venne preparato dal fluoridrato di fluoruro potassico cristallizzato, raccogliendo il gas in acqua, indi distillando tre volte in alambicco di platino

(1) Americ. Chem. Journ. 3, 189.

(2) Philosophic. Magazine for. 1869 e ss.

munito di serpentino, e conservando in boccia di platino. Era perfettamente incolore e non lasciava residuo alcuno.

L'apparecchio del quale ci siamo serviti per le determinazioni del punto di congelamento, era tutto in platino e si componeva di un vaso cilindrico del diametro di 3,5 centim. e dell' altezza di 10 centim., munito di un coperchio. Quest' ultimo aveva due piccole bocchette laterali per il passaggio dell'agitatore di platino e per introdurre della sostanza già solidificata. Nel centro del coperchio era praticato un foro del diametro di 9 millimetri e quivi era saldato un tubo chiuso inferiormente, che scendeva quasi fino al fondo del vaso cilindrico. Il termometro, diviso in 50^{mi} di grado, entrava col suo bulbo esattamente nel tubo centrale di platino. Dopo aver ricoperto con mastice le saldature in oro del coperchio, si versava nel tubo centrale di esso tanto mercurio da coprire perfettamente il bulbo e da trovarsi allo stesso livello del liquido esterno. Le esperienze fatte in tal modo col mercurio riuscivano bene, mentre che l'uso di alcool, di polvere di rame o di argento come sostanze conduttrici del calore nel tubo interno non forniva buoni risultati.

Abbiamo anzitutto determinato comparativamente il punto di congelamento di alcuni liquidi nell' apparecchio di platino ed in uno di vetro.

Punto di congelamento

	Apparecchio di vetro	Apparecchio di platino
Acqua	— 0°,05	— 0°,04
	— 0 ,04	— 0 ,03
	— 0 ,04	— 0 ,04
Soluzione di HCl n. 1	— 0 ,85	— 0 ,83
	— 0 ,83	— 0 ,83
	— 0 ,83	— 0 ,825
Soluzione di HCl n. 2	— 1 ,78	— 1 ,77
	— 1 ,79	— 1 ,78
	— 1 ,79	— 1 ,78

Come si vede le determinazioni riuscivano egualmente bene.

Esperienze coll' acido cloridrico.

concentraz.	abb. termom.	coeffic.	abb. molec.
0,450	0°,43	0,955	34,85
0,546	0 ,53	0,970	35,40
0,655	0 ,64	0,978	35,69
0,832	0 ,81	0,973	35,51
1,066	1 ,055	0,990	36,13
1,087	1 ,095	1,007	36,75
1,146	1 ,14	0,994	36,28
1,753	1 ,79	1,021	37,26
2,626	2 ,77	1,054	38,47
4,465	5 ,10	1,142	41,68

Queste determinazioni dimostrano che l' acido cloridrico sciolto nell' acqua nelle proporzioni più differenti si comporta in modo affatto normale, come del resto era già conosciuto.

Esperienze coll' acido fluoridrico.

concentraz.	abb. termom.	coeffic.	abb. molec. per	
			H_2F_2	HF
0,114	0°,08	0,700	28,00	14,00
0,184	0 ,18	0,978	39,12	19,56
0,252	0 ,26	1,031	41,24	20,62
0,532	0 ,54	1,015	40,60	20,30
0,782	0 ,75	0,959	38,36	19,18
0,988	0 ,955	0,966	38,64	19,32
1,429	1 ,38	0,965	38,60	19,30
2,002	1 ,88	0,939	37,56	18,78
4,663	4 ,55	0,975	39,00	19,50
4,965	4 ,94	0,990	36,60	19,80
5,765	5 ,89	1,021	40,84	20,42

Da questi dati, messi in confronto con quelli che fornisce l'acido cloridrico , risulta che all' acido fluoridrico in soluzicne acquosa spetta una formola doppia di quella dell'acido cloridrico.

I risultati forniti dalla 1ª esperienza tendono a provare che la molecola doppia dell'acido fluoridrico in soluzione molto diluita

si scinda in molecole semplici. Però avuto riguardo al piccolissimo abbassamento termometrico non può senza nuove esperienze affermarsi un tal fatto con piena certezza.

Le nostre esperienze, confermando quelle di Mallet, stabiliscono nettamente la differenza fra le formolo dell'acido fluoridrico e gli altri idracidi, differenza che del resto trova riscontro in molte reazioni speciali dell'acido fluoridrico.

Palermo. Laboratorio di Chimica della R. Università. Settembre 1890.

Intorno alla costituzione dell'apiolo e dei suoi derivati;

Memoria di G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

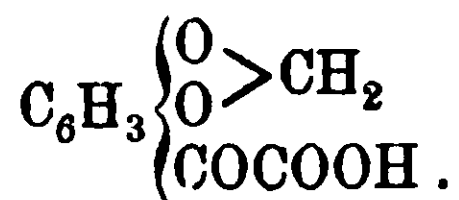
(*Giunta il 24 settembre 1890*).

In alcuni lavori pubblicati ultimamente (1) abbiamo messo in evidenza l'analogia dell'apiolo col safrolo e col metileugenolo. Nel corso di queste ricerche avevamo trovato diverse nuove sostanze, che non corrispondevano a nessuno dei derivati dell' apiolo allora conosciuti. Ci sembrò perciò necessario completare la serie dei derivati apiolici, allo scopo di scoprire nuovi fatti che potessero servirci di guida nella deduzione della formola di struttura dell'apiolo.

I.—Acido Apionilgliossilico (Apionchetonico).

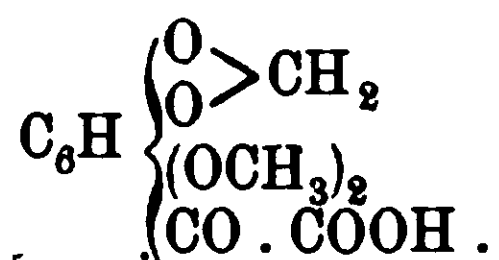
Tutte le sostanze analoghe all'isapiolo danno per ossidazione col permanganato potassico in soluzione alcalina oltre agli acidi carbossilici anche i corrispondenti acidi chetonici.

L'isosafrolo ad esempio dà, oltre all'acido piperonilico, un'acido chetonico della formola :

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 \\ \quad\;\; COCOOH .$$

L'isapiolo doveva perciò comportarsi in modo simile e noi ab-

(1) Rendiconti Acc. L. 6. (1. sem.) 388, 438, 442.—Berl. Ber. 23, 1159, 1164.

biamo trovato di fatto, che le acque madri, risultanti dalla ossidazione dell'isapiolo col camaleonte, contengono un'acido più solubile dell'acido apiolico, al quale spetta la formola:

$$C_6H\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 \\ \begin{cases}(OCH_3)_2\\CO.COOH.\end{cases}$$

Ossidando l'isapiolo col permanganato nel modo da noi indicato, (1) si ottiene, per precipitazione della soluzione alcalina con acido solforico diluito, l'acido apiolico; estraendo con etere il liquido, convenientemente concentrato, risulta un olio giallo-bruno, che si solidifica dopo qualche tempo. Il nuovo composto venne purificato mediante alcune cristallizzazioni dal benzolo e dall'acqua bollente. Dalle soluzioni acquose si separa in forma di aghi lunghi, lievemente colorati in giallo, che si scompongono fra 160° e 172°, senza avere un punto di fusione bene determinato.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola sopraindicata.

0,2450 gr. di sostanza dettero 0,4678 gr. di CO_2 e 0,0924 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_7$
C	52,08	51,97
H	4,19	3,94

L'acido apionilgliossilico è solubile nell'acqua, nell'etere, nel benzolo bollente e nell'acido acetico. La soluzione acquosa dà con cloridrato di fenilidrazina un composto idrazinico, che venne ulteriormente studiato in questo laboratorio dal sig. Garelli.

Il sale argentico si ottiene, in forma di un precipitato bianco e cristallino, trattando la soluzione acquosa dell' acido con nitrato d'argento ammoniacale. Per l'analisi venne fatto cristallizzare dall'acqua bollente.

L'analisi di questo sale viene a confermare la formola dell'acido.

0,3454 gr. di sostanza dettero 0,1024 gr. d'argento.

In 100 parti:

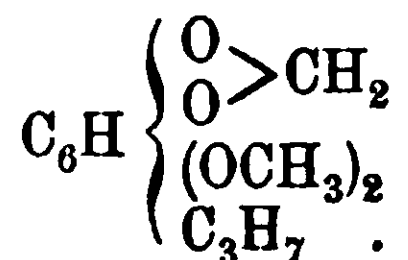
	trovato	calcolato per $C_{11}H_9O_7Ag$
Ag	29,65	29,92

(1) Rend. Acc. L. 4. (1. sem.) 564.—Berl. Ber. 21, 1624.

II. — Riduzione dell'isapiolo.

Recentemente è stato dimostrato che l'isosafrolo viene ridotto per azione dell'idrogeno, che si svolge dall'alcool e sodio, e che si trasforma in parte in diidrosafrolo ed in parte in un fenolo monoatomico, il m-propilfenolo. L'isapiolo si comporta in modo perfettamente analogo.

10 gr. di isapiolo vennero sciolti in 150 c.c. d'alcool assoluto e la soluzione venne saturata prima a freddo e poi a b. m. con sodio metallico. Il prodotto della reazione dà per trattamento con acqua (400 c.c.) un intorbidamento lattiginoso, il quale si trasforma, agitando il liquido, in un precipitato fioccoso. La materia solida così ottenuta (3, 8 gr.) si purifica facilmente facendola cristallizzare dell'alcool o per distillazione. Essa fonde a 35° e bolle a 292° senza decomposizione. La sua formola corrisponde a quella d'un *diidroapiolo*, che avrà senza dubbio la seguente costituzione:

$$C_6H \begin{cases} {O \atop O} > CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_7 \end{cases} .$$

0, 2312 gr. di materia dettero 0,5454 gr. di CO_2 e 0,1504 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}O_4$
C	64,33	64,29
H	7,23	7,14

Il diidroapiolo si scioglie nell'etere, nel benzolo, nell'etere petrolico e nell'alcool. In quest'ultimo si scioglie più facilmente dell'isapiolo. Con acido solforico concentrato si colora in giallo e la colorazione passa poi rapidamente al rosso. L'isapiolo dà invece subito una soluzione rossa intensa.

Il liquido alcalino da cui si separò il diidroapiolo venne liberato dall'alcool per distillazione ed indi acidificato ed esaurito con etere. Il prodotto, che si ottiene in questo modo, bolle alla pressione di 36^{mm} a 168° e distilla, a pressione ordinaria, a 277-278°. È un liquido denso, giallognolo, che non si solidifica nel miscuglio di neve e sale. Per l'analisi venne frazionato a pressione ridotta.

0,2486 gr. di sostanza dettero 0,6152 gr. di CO_2 e 0,1836 gr. di H_2O.

In 100 parti:

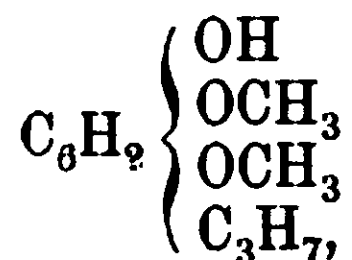
	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}O_3$
C	67,49	67,35
H	8,21	8,16

Il nuovo composto, che ha dunque la formola:

$$C_{11}H_{16}O_3,$$

si comporta come un fenolo, si scioglie negli alcali ed è insolubile nei carbonati alcalini. Nell'acqua fredda è del pari insolubile, ma si scioglie un poco in quella calda. La soluzione acquosa dà col cloruro ferrico un precipitato bruno fioccoso.

La costituzione di questo corpo è senza dubbio da rappresentarsi con la seguente formola:

$$C_6H_2\begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7, \end{cases}$$

la quale viene confermata dalla determinazione degli ossimetili, eseguita col metodo di Zeisel.

0,1520 gr. di materia dettero 0,3589 gr. di Ag I, da cui si deduce la seguente quantità di ossimetile su 100 parti di composto:

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}O(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	31,15	31,63

L'isapiolo si comporta dunque coll'idrogeno nascente come l'isosafrolo; in entrambi i casi si forma in parte il derivato bidrogenato, in cui il gruppo propenilico è convertito in gruppo propilico, e assieme a questi si ottengono composti fenici nei quali il gruppo biossimetilenico è rimpiazzato da un ossidrile.

Da 10 gr. di isapiolo abbiamo ottenuto 3,8 gr. di idroapiolo e 5,0 gr. di composto fenico.

Noi abbiamo tentato d'ottenere l'etere trimetilico del fenolo ora descritto, ma nel processo di metilazione avvengono reazioni se-

condarie, simili a quelle osservate da Herzig e Zeisel (1) nella eterificazione di vari fenoli poliatomici, per cui il prodotto dà all'analisi e nella determinazione dell'ossimetile numeri, che differiscono alquanto da quelli richiesti dalla teoria. L'operazione venne eseguita scaldando il fenolo in tubo chiuso o in un apparecchio a pressione a b. m. con la quantità necessaria di joduro metilico e potassa. Il prodotto ottenuto bolliva a 160-161° a 36^{mm} ed a 266-269° a pressione ordinaria.

Le analisi fatte con preparati differenti dettero i seguenti numeri:

I. 0,2622 gr. di sostanza dettero 0,6648 gr. di CO_2 o 0,2034 gr. di H_2O.

II. 0,1152 gr. di materia dettero 0,2914 gr. di CO_2 e 0,0896 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{18}O_3$
	I.	II.	
C	69,13	68,98	68,57
H	8,62	8,64	8,57

I. 0,2000 gr. di sostanza dettero, seguendo il metodo di Zeisel, 0,6471 gr, di AgI.

II. 0,3368 gr. di sostanza dettero 1,0183 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_9(OCH_3)_3$
	I.	II.	
$3(OCH_3)$	42,68	39,88	44,29

Questo etere metilico è un'olio giallognolo, insolubile nell'acqua, che non si solidifica nel miscuglio frigorifero ordinario.—Noi abbiamo fatto molti tentativi per ottenere dal fenolo e dal suo etere qualche prodotto d'ossidazione bene caratterizzato, ma inutilmente. Assieme a materie oleose o resinose non abbiamo potuto accertare che la formazione d'acido butirrico.

Mentre l'isapiolo e l'isafrolo danno facilmente prodotti di riduzione, si osserva che l'apiolo ed il safrolo non vengono quasi punto laterati per azione del sodio sulle loro soluzioni alcooliche.—L'a-

(1) Vedi Monatshefte für Chemie X, pg. 144 e seguenti.

piolo può essere riottenuto quasi completamente dal liquido alcalino e nella soluzione non rimangono che piccole quantità d'una matèria di natura fenica.

III. — Derivati bromurati dell'isapiolo.

Isidoro Ginsberg (1) ottenne qualche tempo fa per azione del bromo sull'isapiolo un composto tribromurato. In questo corpo due atomi di bromo si trovano in condizioni diverse del terzo, perchè bollendolo per circa 20 ore in soluzione alcoolica con polvere di zinco, si ottiene un *monobromoisapiolo*. La soluzione alcoolica, filtrata e concentrata, dà per trattamento con acqua un precipitato oleoso, che dopo qualche tempo si trasforma in una massa formata da aghi raggruppati intorno ad un centro. Il prodotto, cristallizzato dall'alcool, fonde a 51° e contiene una quantità di bromo corrispondente alla formola:

$$C_{12}H_{13}BrO_4 .$$

0,2294 gr. di sostanza dette 0,1421 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{13}BrO_4$
Br	26,36	26,57

Il monobromoisapiolo è solubile nell'alcool e nell'etere ed è insolubile nell'acqua. Con acido solforico concentrato dà una soluziono bruna.

Noi abbiamo preparato anche un composto bibromurato, trattando con bromo una soluzione d'isapiolo nell'etere anidro, raffreddata con neve e sale, fino a che l'alogeno rimase in lieve eccesso. Il liquido trattato con anidride solforosa e lavato con acqua dà per svaporamento spontaneo una massa cristallina, che venne fatta cristallizzare dall'etere petrolico bollente. Si ottengono tavolette rombiche, spesso raggruppate, che fondono a 75°.

È assai probabile che questa sostanza sia un *bibromuro di isapiolo* e che abbia perciò la seguente formola:

$$C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2 \cdot C_3H_5Br_2 .$$

(1) Berl. Ber. 21, 2514.

Il tribromoisapiolo di I. Ginsberg sarà probabilmente il *bibromuro di monobromoisapiolo* :

$$C_6Br(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5Br_2 .$$

La quantità di bromo contenuta nel bibromuro da noi scoperto corrisponde alla formola sopraindicata.

0,3532 gr. di materia dettero 0,3443 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}O_4Br_2$
Br	41,48	41,88

Il bibromuro d'isapiolo viene decomposto per ebollizione con acqua e con alcool ed il liquido contiene acido bromidrico libero. Trattandolo con polvere di zinco in soluzione alcoolica si forma un prodotto oleoso, che sembra essere diverso dall'isapiolo.

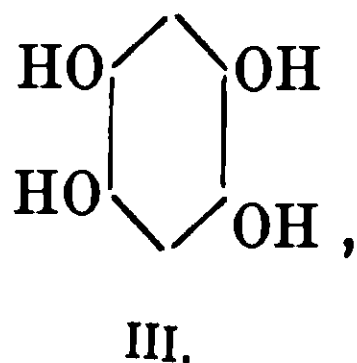
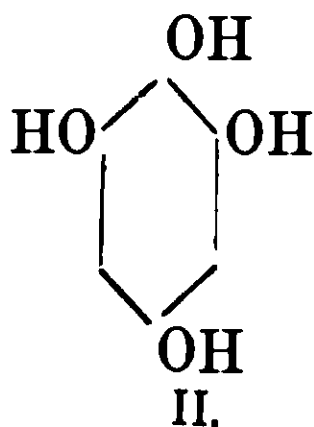
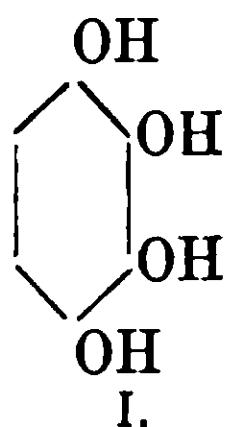
IV. Sulla costituzione dell'apionolo.

Noi abbiamo supposto fino dai nostri primi studi sull'apiolo (1), che il nucleo fondamentale di questo corpo fosse un fenolo tetratomico, che abbiamo chiamato *apionolo.* Questo fenolo non s'è potuto ottenere finora allo stato libero, se ne conoscono però gli eteri. L' *apione* deve essere considerato, in base alle nostre esperienze, come l'*etere dimetilmetilenico dell'apionolo* ed inoltre abbiamo descritto recentemente un *dimetilapionolo,* (2) ottenuto dall' acido apiolico per azione della potassa alcoolica in tubi chiusi. Questo etere dà poi per completa metilazione il *tetrametilapionolo*, che è un *tetrametossilbenzolo.*

La teoria fa prevedere l'esistenza di tre tetraossibenzoli isomeri, ai quali spettano le seguenti formole:

OH, OH, OH, OH
I.

OH, HO, OH, OH
II.

HO, OH, HO, OH ,
III.

(1) Rendiconti Acc. Lincei. 4. (1, sem.) 554, 847.—Gazz. chim. 18,146 e 404. — Berl. Ber. 21, 2132.

(2) Rend. Acc. L. V. (2. sem.) 3.—Gazz. chim. 20, 42.—Berl. Ber. 22, 2129 e 2481.

e la quistione che avevamo a risolvere era necessariamente quella di trovare a quale di questi tre corpi fossero da riferirsi i derivati dell'apionolo.

A questo proposito è prima di tutto da osservasi, che il tetrametilapionolo non corrisponde per le sue proprietà all'etere tetrametiiico del tetraossibenzolo (1) 1-3-4-5, preparato da W. Will e da lui chiamato β-ossipirogallolo (2). Inoltre l'apionolo non può essere identico per molte ragioni col tetraossibenzolo simmetrico di Nietzki e Fr. Schmidt (3); perciò non può avere altra costituzione che quella rappresentata dalla formola I.

Per l'importanza che spetta all'apionolo, quale nucleo fondamentale dell'apiolo, era però desiderabile avere una prova diretta per dimostrare che i quattro ossimetili del tetrametilapionolo si trovano nelle posizioni 1-2-3-4.

Si trattava perciò di provare, che nei derivati dell'apionolo i due atomi d'idrogeno benzoli ancora disponibili, stanno l'uno rispetto all'altro in posizione " orto ". — A questo scopo invece di sperimentare sul tetrametilapionolo ci siamo serviti dei derivati dell'apione, che sono molto più facili a prepararsi.

Dinitroapione.

Recentemente (4) abbiamo ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'acido apiolico una sostanza, che abbiamo ritenuto essere il dinitroapione. L'apione dà per trattamento con acido nitrico realmente lo stesso composto. — Per prepararlo si scioglie 1 gr. d'apione in 10 cc. d'acido acetico glaciale e si versa la soluzione in 15 cc. d'acido nitrico, della densità 1,52, raffreddato a —18°. Versando poi il liquido giallobruno nell'acqua si ottiene un precipitato giallo fioccoso, che si purifica per cristallizzazione dell'alcool. Il prodotto si presenta in aghi gialli, lunghi e splendenti, fusibili a 117°-118, perfettamente identici al composto preparato dall'acido apiolico. Quest'ultimo metodo di preparazione è però sempre da preferirsi.

(1) Vedi Berl. Ber. 21, 610.
(2) Ibid. 21, 2025.
(3) Ibid. 21, 2374.
(4) Rend Acc. L. V. (2. sem.), 12.—Gazz. chim. 20,52.—Berl. Ber. 22,2189.

L'analisi venne a confermare la formola stabilita l'anno scorso.

0,3170 gr. di materia dettero 29,0 cc. d'azoto, misurato a 17,°6 ed a 774 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8N_2O_8$
N	10,55	10,29

Se si dimostra che nel dinitroapione i due residui nitrici si trovano l'uno rispetto all'altro in posizione " orto ", la costituzione dell'apionolo è trovata. Noi abbiamo raggiunto questo scopo preparando il diamidoapione e provando che esso è una *ortodiammina*, perchè si combina con la massima facilità con gli orto-dichetoni per formare le azine.

Diamidoapione.

La riduzione del dinitroapione, preparato dall' acido apiolico si compie facilmente mediante l'idrogeno svolgentesi dall'acido cloridrico con lo stagno. 5 gr. del nitrocomposto vennero ridotti in fina polvere e riscaldati debolmente con 200 cc. d' acido cloridrico concentrato in presenza di limature di stagno. Dopo due o tre ore tutto il dinitroapione è disciolto nel liquido rossobruno, il quale contiene il cloridrato della nuova base. Per ottenere quest' ultima si tratta con un forte eccesso di potassa e si estrae con etere. Il prodotto, formato da cristalli giallastri, si altera facilmente all'aria diventando bruno; lo si purifica facendolo cristallizzare dall'etere. Quando è pura, la nuova base è abbastanza stabile, si presenta in prismi senza colore o colorati lievemente in giallo, che fondono a 119°. L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola del diamidoapione:

$$C_9H_8O_4(NH_2)_2 .$$

0,2928 gr. di sostanza dettero 0,5458 gr. di CO_2 e 0,1550 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{12}N_2O_4$
C	50,84	50,94
H	5,88	5,66

Il diamidoapione si scioglie nell'acqua colorandola in giallo; bollendo, il liquido si fa sempre più colorato, per cui è certo chei avviene una parziale decomposizione del prodotto. È assai probabile che la base ottenuta da Ginsberg (1) per riduzione di un composto nitrico proveniente dall'isapiolo, sia identica alla nostra. Ginsberg trovò il punto di fusione 118°.

Il diamidoapione dà un cloridrato, che cristallizza in aghi senza colore. La sua soluzione acquosa riduce il cloruro d'oro ed il cloruro platinico; con cloruro ferrico si ottiene una colorazione verde, che diventa subito rossastra. Il picrato cristallizza in aghi gialli.

Bollendo il diamidoapione con anidride acetica e distillando po il liquido a pressione ridotta, risulta un derivato acetilico, che è insolubile nell'acqua fredda e che cristallizza dall'alcool diluito e bollente in aghi senza colore. Essi fondono a 133° ed avrebbero la composizione del *tetracetildiamidoapione:*

$$C_9H_8O_4[N(C_2H_3O)_2]_2$$

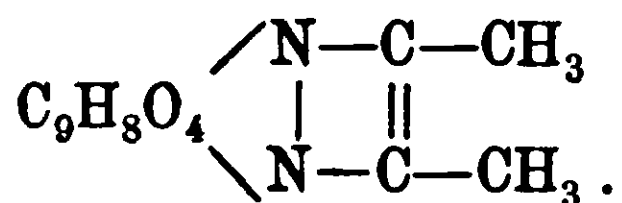
0,1962 gr. di materia dettero 0,3848 gr. di CO_2 e 0,0980 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{20}N_2O_8$
C	53,49	53,68
H	5,55	5,26

Il diamidoapione si combina con la massima facilità col diacetile e col benzile.

Bollendolo in soluzione alcoolica con un eccesso di *diacetile* e trattando il liquido colorato in giallo con un poco d'acqua, si forma, per raffreddamento, una massa di aghi gialli, lunghi e sottili, che vennero fatti cristallizzare dall'acqua bollente, in cui sono poco solubili. Fondono 176° ed hanno la composizione d'una *azina* derivante dal diamidoapione:

$$C_9H_8O_4\begin{matrix}\diagup N-C-CH_3\\ \quad | \quad \| \\ \diagdown N-C-CH_3\end{matrix}.$$

(1) Berl. Ber. 21,1193 e 1194.

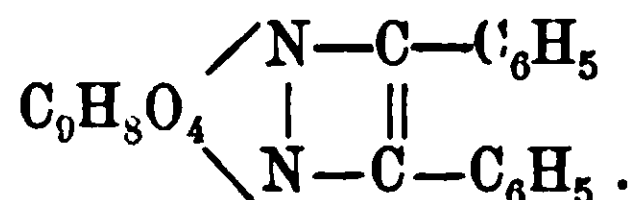
0,1700 gr. di sostanza dettero 0,3706 gr. di CO_2 e 0,0864 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{11}N_2O_4$
C	59,45	59,54
H	5,65	5,34

Con uguale prontezza agisce sul diamidoapione il *benzile.* Mescolando una soluzione di amidoapione (0,6 gr.) in acido acetico al 90 % (3 cc.) con la quantità necessaria di benzile (0, 6 gr. in 10 cc. di acido acetico) sciolto del pari in acido acetico, il liquido si riscalda e dopo qualche tempo lo si trova convertito in una massa di cristalli gialli. Purificati mediante alcune cristallizzazioni dall'acido acetico bollente e dall'alcool, si presentano in forma di aghi colorati lievemente in giallo, che fondono a 222°. Con acido solforico concentrato danno una colorazione rosso-violetta intensa.

L'analisi corrisponde alla formola preveduta:

$$C_9H_8O_4 \left\langle \begin{array}{l} N-C-C_6H_5 \\ \vert \quad\; \Vert \\ N-C-C_6H_5 \end{array} \right. .$$

0,1766. gr. di sostanza dettero 0,4644 gr. di CO_2 e 0,0786 gr. di H_2O.

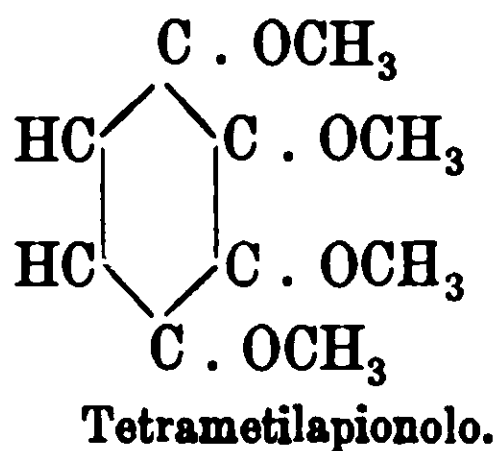
In 100 parti:

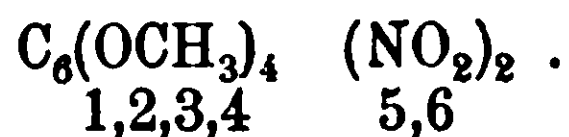
	trovato	calcolato per $C_{23}H_{18}N_2O_4$
C	71,72	71,50
H	4,94	4,66

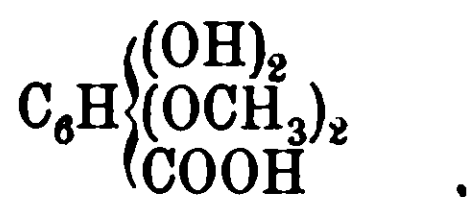
Il rendimento di azina corrisponde a quello voluto dalla teoria.

Da queste esperienze risulta in modo evidente che i due atomi d'idrogeno benzenici dell'spione stanno l'uno rispetto all'altro in posizione " orto ". L'*apionolo è dunque il tetraossibenzolo assimmetrico (1-2-3-4) ed il tetrametilapionolo deve essere perciò rappresentato con la seguente formola :*

$$\begin{array}{c} C\,.\,OCH_3 \\ HC \diagup \quad \diagdown C\,.\,OCH_3 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ HC \diagdown \quad \diagup C\,.\,OCH_3 \\ C\,.\,OCH_3 \end{array}$$

Tetrametilapionolo.

Per meglio caratterizzare il tetrametilapionolo, in vista della singolare importanza di questo corpo per gli studi di cui ci stiamo occupando, abbiamo preparato anche il *dinitrotetrametilapionolo*, il quale deve avere necessariamente la seguente costituzione:

$$\underset{1,2,3,4}{C_6(OCH_3)_4}\ \underset{5,6}{(NO_2)_2}\ .$$

Sulla preparazione del dimetilapionolo, abbiamo poco da aggiungere a quello che abbiamo scritto l'anno scorso (1). Lo si prepara scaldando in tubi chiusi l'acido apiolico con potassa alcoolica. È assai probabile che in questo modo si formi l'acido *dimetilapionolcarbonico*:

$$C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(OCH_3)_2\\COOH\end{cases}\ ,$$

il quale durante la distillazione del prodotto greggio si scomporrebbe in anidride carbonica e dimetilapionolo. Questa supposizione viene confermata dal fatto, che la soluzione alcalina, ottenuta trattando direttamente con acqua il contenuto dei tubi, dopo avere eliminato l'alcool, non dà il fenolo per trattamento con anidride carbonica. La distillazione del composto greggio riesce assai facilmente, riempiendo tutto il palloncino con vetro filato e scaldando in un bagno di lega da saldare.

Dal dimetilapionolo si ottiene l'etere tetrametilico nel modo già descritto.

La preparazione del composto nitrico venne eseguita come segue; 2 gr. di etere, sciolti in 20 cc. d'acido acetico glaciale, vennero introdotti a poco a poco in 30 cc. d'acido nitrico (d = 1,52), raffreddato a-18°. Versando nell'acqua il liquido rossastro, si ottiene dopo qualche tempo un precipitato, formato da fiocchi gialli, che si fa cristallizzare dall'alcool. — Il dinitrotetrametilapionolo è un corpo giallo, cristallino, che fonde a 92°. La sua composizione viene dimostrata dalle seguenti analisi:

I. 0,2652 gr. di sostanza dettero 0,4080 gr. di CO_2 e 0,1042 gr. di H_2O.

(1) Gazz. chim. 19, 113 e 20, 43. — Berl. Ber. 22, 119 e 2482.

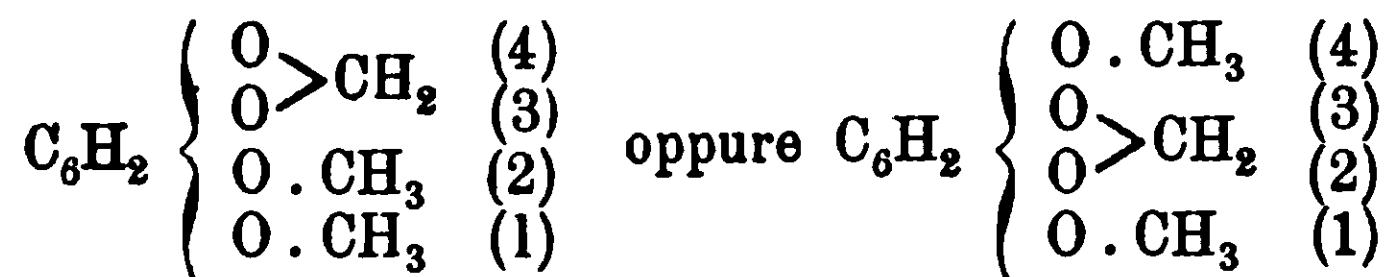
II. 0,1300 gr. di materia di svolsero 11 cc. d'azoto, misurato a 19^0 e 754 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{12}N_2O_8$
	I.	II.	
C	41,96	—	61,67
H	4,37	—	4,17
N	—	9,84	9,73

E solubile nell'alcool, nell'etere, nell' acido acetico glaciale, insolubile nell'acqua e negli alcali.

Trovata la costituzione dell'apionolo, non rimangono per l'*apione,* che due formolo, le quali hanno presentemente lo stesso grado di probabilità:

$$C_6H_2 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 & \begin{matrix} (4) \\ (3) \end{matrix} \\ O . CH_3 & (2) \\ O . CH_3 & (1) \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H_2 \begin{cases} O . CH_3 & (4) \\ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 & \begin{matrix} (3) \\ (2) \end{matrix} \\ O . CH_3 & (1) \end{cases}$$

Il dinitroapione ed il diamidoapione hanno anche essi le formole corrispondenti, ed il dimetilapionolo contiene i due ossidrili liberi nei posti occupati dal gruppo biossimetilenico nella molecola del-'apione.

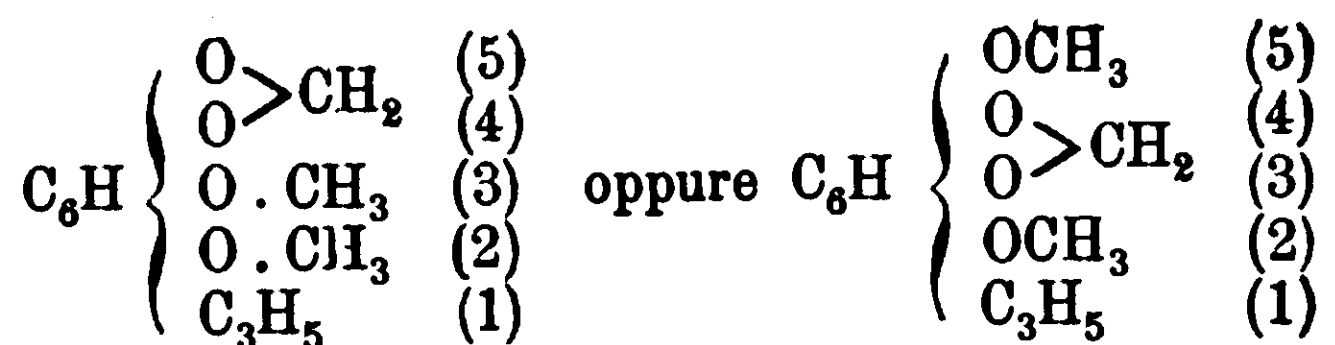
In fine accenneremo che l' apione si trasforma, per azione del sodio sulla sua soluzione alcoolica, in piccola parte nell' etere dimetilico d'un triossibenzolo, di cui ci riserbiamo lo studio ulteriore.

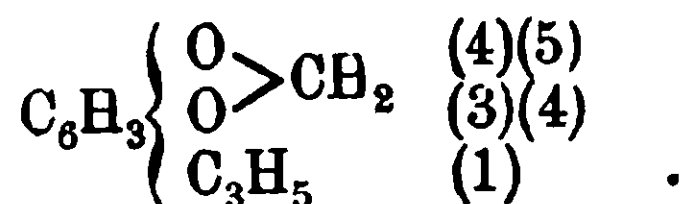
V. — Sulla costituzione dell'apiolo.

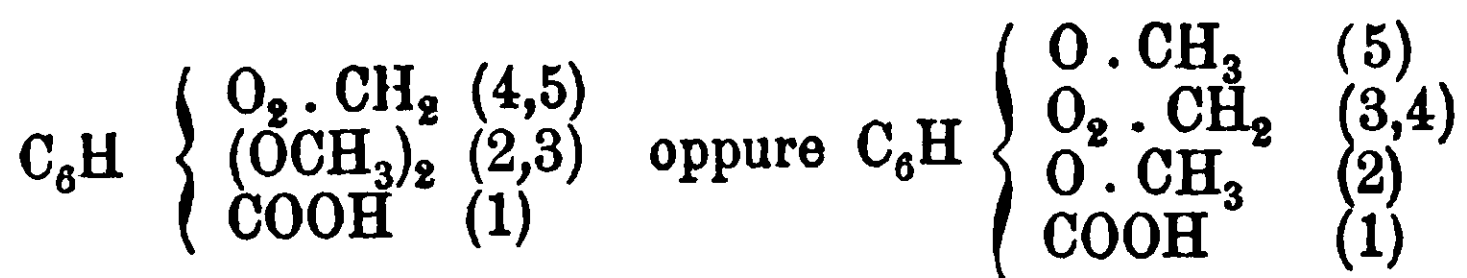
I fatti accumulati nel corso dei nostri studj intorno all' apiolo, permettono ora di determinare la sua costituzione con una certa probabilità.

Tenendo conto della struttura dell' apionolo e dell' analogia più volte rilevata, che l' apiolo presenta col safrolo, risultano per esprimere la costituzione dell' apiolo, le due seguenti formolo, che presentemente posseggono entrambe la stessa probabilità:

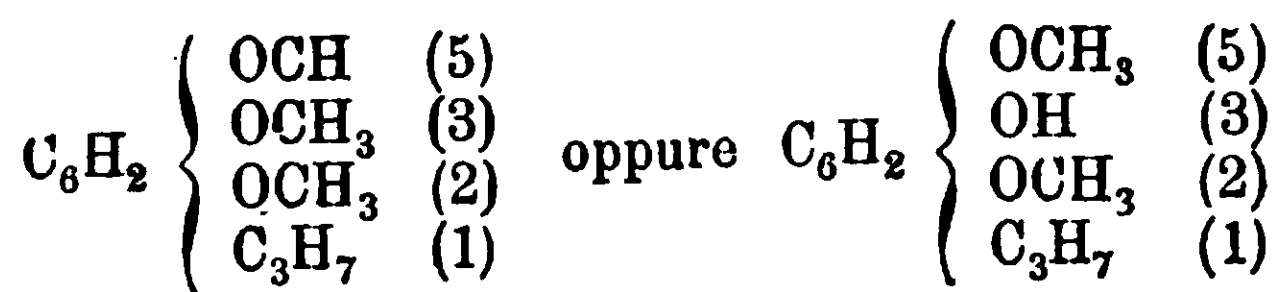
$$C_6H \left\{ \begin{array}{ll} O \\ O \end{array} \!\!>CH_2 \begin{array}{l} (5) \\ (4) \end{array} \right. \ldots$$

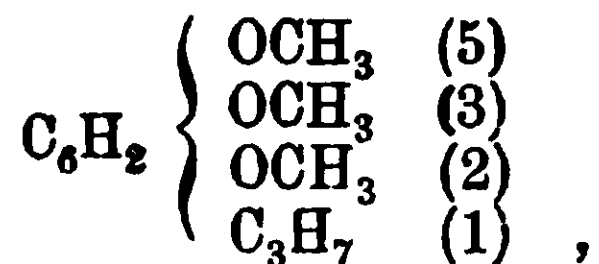
$$C_6H \left\{ \begin{array}{ll} {\scriptstyle O}\!\!>CH_2\!\!<{\scriptstyle O} & (5)(4) \\ O\,.\,CH_3 & (3) \\ O\,.\,CH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_6H \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (5) \\ {\scriptstyle O}\!\!>CH_2\!\!<{\scriptstyle O} & (4)(3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{array} \right.$$

In queste due formole si ammette che il gruppo biossimetilenico occupi rispetto al radicale allilico la stessa posizione che ha nel safrolo:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} {\scriptstyle O}\!\!>CH_2\!\!<{\scriptstyle O} & (4)(5) \ / \ (3)(4) \\ C_3H_5 & (1) \end{array} \right. .$$

L'acido e l'aldeide apiolica hanno anch'essi perciò le corrispondenti formole di costituzione:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{ll} O_2\,.\,CH_2 & (4,5) \\ (OCH_3)_2 & (2,3) \\ COOH & (1) \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_6H \left\{ \begin{array}{ll} O\,.\,CH_3 & (5) \\ O_2\,.\,CH_2 & (3,4) \\ O\,.\,CH_3 & (2) \\ COOH & (1) \end{array} \right.$$

Resta ancora a determinare la costituzione del fenolo triatomico, che si forma nella riduzione dell'isapiolo con sodio ed alcool.

Se si può ammettere che l' isapiolo subisca in questo caso una trasformazione analoga a quella dell'isafrolo, in cui, come è noto (1), si elimina l'ossigeno che sta in posizione " para " rispetto al gruppo allilico, si arriva per il composto fenico derivante dall'isapiolo alle seguenti formole:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH & (5) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (5) \\ OH & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{array} \right.$$

L'etere trimetilico corrispondente non potrebbe avere in questo caso che la costituzione:

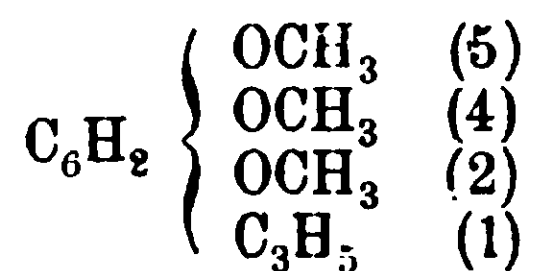
$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (5) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{array} \right. ,$$

che corrisponde a quella dell' *etere trimetilico d' un propilossidrochinone*.

Ora è noto, in seguito ai lavori di W. Will (2), che l' *asarone*

(1) Gazz. chim. — Berl· Ber. 23, 1159.

(2) Berl. Ber. 21, 615.

è anche esso un derivato del trimetilossidrochinone e precisamente un'*alliltrimetilossidrochinone,* che ha probabilmente la formola:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (5) \\ OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{array} \right.$$

Perciò era interessante di vedere se il *dinitroasarone* fosse differente dal prodotto di riduzione dell'isapiolo.

Noi abbiamo sottoposto al processo di riduzione, con sodio ed alcool assoluto, un campione di asarone proveniente dalla fabbrica di E. Merck. Il prodotto sciolto nell' acqua, liberato dall' alcool, ed estratto con etere, dà una materia oleosa, che passa fra 260° e 274°, senza avere un punto d'ebollizione bene determinato.

Questo corpo è però certamente diverso dalla materia derivante dall'isapiolo, massime in seguito al suo comportamento coll' acido nitrico. Mentre l'etere trimetilico da noi descritto più sopra, non dà, per ossidazione con l'acido nitrico, che sostanze oleose, si ottiene facilmente dall'idroasarone una materia cristallina, priva di azoto, che ha i caratteri d'un chinone.

Versando una soluzione del prodotto bollente fra 260° e 274° in acido acetico glaciale, nell' acido nitrico concentrato (1,52), raffreddato a −18°, si ottiene un liquido rossobruno, che dà per trattamento con molta acqua un precipitato cristallino. Quest' ultimo, purificato per cristallizzazione dall'alcool, si presenta in squamette gialle, che fondono a 111°.

La composizione di questa sostanza, corrisponde probabilmente alla formola:

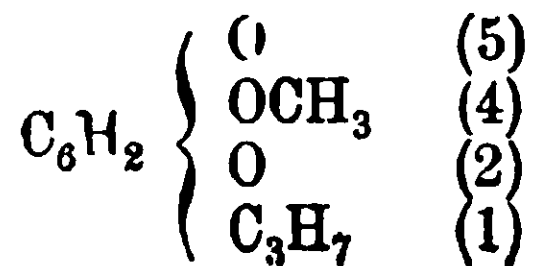
$$C_{10}H_{12}O_3 \quad ,$$

0,2258 di sostanza dettero 0,5480 gr. di CO_2 e 0,1378 gr. di H_2O

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
C	66,19	66,66
H	6,78	6,66

che sarebbe quella d'un *ossimetilpropilchinone.*

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} O & (5) \\ OCH_3 & (4) \\ O & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{array} \right.$$

Questo corpo si scioglie poco nell' acqua bollente, la sua soluzione acquosa è colorata in giallo e diviene bruna con l'ebollizione, emettendo vapori di odore simile alla vainiglia. L' anidride solforosa la scolora immediatamente e svaporando il liquido si ottengono aghetti senza colore. — Bollendo il chinone con acido cloridrico, si forma una soluzione gialla, che dopo qualche tempo acquista un colore verde.

Noi non abbiamo studiato ulteriormente questa sostanza, perchè essa non riguardava direttamente l'argomento delle nostre ricerche.

Dai nostri studi sull' apiolo risulta dunque, che la sua costituzione corrisponde a quella d' un *etere dimetilmetilenico* di un *alliltetraossibenzolo assimmetrico*. Dalle ricerche di Eykman (1) e dalle nostre segue inoltre, che la differenza fra l' *apiolo* e l'*isapiolo* dipende dalla struttura del gruppo " C_3H_5 " il quale ha probabilmente nel primo la forma *allilica* " $—CH_2 — CH = CH_2$ " e nel secondo quella *propenilica* " $— CH = CH — CH_3$ ".

Per ultimo vorremo fare osservare, che l'apiolo è finora l'unico prodotto naturale derivante dal tetraossibenzolo assimmetrico (1, 2, 3, 4).

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell'Università. 25 giugno 1890.

Di una nuova serie di ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi; nota di GIACOMO BERTONI (2).

(*Giunta il 3 ottobre 1890*).

La reazione di Baeyer tra le aldeidi ed i fenoli, benchè illustrata da molti de' suoi allievi, specialmente nell'ultimo decennio,

(1) Berl. Ber. 23, 857.

(2) Santo di un corso di conferenze teorico-pratiche tenute nell'anno 1888-89 ai laureandi in chimica pura quale professore incaricato per la sezione chimica della scaola Normale Superiore annessa alla Facoltà di Scienze Fisiche, Chimiche, Naturali e Matematiche della R. Università di Pavia.

Memoria letta il 17 luglio 1890 nell' adunanza del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.

non venne per anco estesa alle nitroaldeidi. Nella letteratura chimica non si trova neppur un caso di applicazione di queste ultime ai fenoli (1).

Tuttavia volendo spingere il riguardo ed il rigore nell'interpretare le opere altrui fino a ritenere che O. Fischer per aver impiegato la paranitrobenzaldeide e l'ortoanisidina (2) abbia implicitamente risoluto che le nitroaldeidi sono capaci di formare coi fenoli dai composti analoghi a quelli delle aldeidi semplici, risolsi per escire da tale scrupolo, di esporre il mio piano di studi allo stesse autore.

L'illustre professore dell'Università di Erlangen con cortesissima lettera del 22 luglio 1889, s'affrettò ad assicurarmi che nulla era stato fatto nel senso di quanto io ideai ed ottenni, esortandomi a proseguire nelle ricerche che infatti spinsi sollecitamente essendochè oltre allo scopo di preparare nuovi corpi io mirava ad indagare se l'andamento della reazione di Baeyer e suoi collaboratori si verificasse anche in questo caso e non secondo l' asserzione di Michael e Ryder, oppure se si formasse un'etere analogo al *benziliden-β-dinaftolo* di Claisen od anche un ossido a guisa dell'anidride del *Benzal-β-dinaftile* di Trczinski, od infine un qualsiasi altro composto di nuova natura.

(1) Ecco le principali fonti per la letteratura dell'argomento.

A. Baeyer — Staedel Jahresbericht für reine Chemie	*1873*	299
idem. — " " " "	*1874*	421
Edm. ter Meer — " " " "	*1874*	720
Emil Jäger — " " " "	*1874*	423
Liebermann — Berliner Berichte IX	*1876*	801
R. Fabinyi — Staedel Jahresb. f. r. Ch.	*1878*	396
A. Steiner — " " "	*1878*	397
Liebermann — Berlin Berichte XI	*1878*	1436
C. Etti — " " XV R.	*1882*	2623
Zulkowsky — Monatscb. Wien V 111-115.		
Trczinski — Berlin Berichte XVI	*1883*	2836-2841
idem. — " " XVII	*1884*	499
Claisen — Annalen CCXXXVII		265
Tschacher — Berlin Berichte XIX	*1886*	2463
idem. — " " XXI	*1888*	188
Russanow — " " XXII	*1889*	1943

(3) *Otto Fischer* — Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen Berliner Ber. 1882 XV, pag. 676.

I primi tentativi vennero fatti col fenolo e la resorcina, essendo ben riesciti feci descrivere la loro preparazione e proprietà dal laureando Menotti Zenoni, che dietro mia proposta le inserì in un capitolo speciale della sua dissertazione presentata per la laurea in chimica e sostenuta nel giugno 1889 (1).

Disgraziatamente lo studio di detti corpi così felicemente avviato subì una lunga interruzione a motivo della mia improvvisa nomina in questa Accademia e venne protratto poi per i lavori d'impianto e d' adattamento del laboratorio che ora dirigo. Ripreso però e condotto con alacrità in unione al mio assistente Dr. De-Varda, venne esteso e completato da credere opportnno di affidare alla stampa i primi risultati.

Inizio pertanto colla presente prima nota, la serie delle pubblicazioni che si succederanno rapidamente su questo argomento, avendo io già pronti parecchie decine di simili composti (cresoli, timolo, naftoli, santonina, ecc..... ottenuti tanto colla meta che coll'orto e paranitrobenzaldeide) per lo studio dei quali spero trovar appoggio nel mio assistente e nella schiera dei miei antichi allievi.

I.

Metanitrofenildiorcinmetano.

Per preparare questa sostanza si fondono:

Grammi 7,5 di orcina anidra
" 4,5 di aldeide metanitrobenzoica

al miscuglio liquefatto si aggiunge 1 C^3. di acido solforico biidrato ($H^2SO^4 + 2aq.$) riscaldando lievemente. Ben presto si manifesta una reazione vivissima con sviluppo di calore, malgrado ciò da

(1) Vedasi Annuario della R. Università di Pavia, Anno scolastico 1889-90, pag. 111-112:

G. Bertoni. Di una nuova serie di derivati ottenuti dalle nitroaldeidi aromatiche coi fenoli.

M. Zenoni. Paradiossimetanitrotrifenilmetano, (primo termine della serie sopraindicata dal prof. Bertoni), descritto a pagina 37-38-39-40 della dissertazione di laurea predetta.

scorrevole si solidifica istantaneamente in una massa amorfa translucida.

La sintesi diretta senza l'intervento dell'acido non avviene per l'orcina (succede invece benissimo per la resorcina, fioroglucina, vedasi avanti).

Il prodotto greggio si lava ripetutamente con acqua bollente, nella quale non si fonde ma si rammollisce sufficientemente da poterlo staccare dalle pareti del vaso. Il residuo disciogliesi nell'alcool caldo, lasciasi rafireddare, indi si versa con precauzione sotto forma di filo sottile in molt'acqua fredda, movendo dolcemente il liquido in guisa che si emulsioni completamente. Agitando troppo rapidamente od anche versando l'acqua nella soluzione alcoolica si avrebbe un magma. Se ora a quell'emulsione si aggiunge qualche goccia di acido solforico diluito e si abbandona a sè per alcuni momenti, apparentemente non sembra avvenire alcuna mutazione, ma agitando (non fortemente) con bacchetta di vetro si osserva invece un'abbondante separazione di fiocchi di color giallo-bruniccio, i quali dopo alcun tempo guadagnano il fondo.

Si lascia a sè per settimane e mesi detto liquido emulsionato senza aggiunta di alcuna traccia di acido solforico, allora esso rimane inalterato allo stato lattiginoso senza che si separi traccia di sostanza.

Il composto fioccoso raccolto, lavato, ridisciolto in alcool e riprecipitato con acqua colle avvertenze sopra indicate, di nuovo raccolto fatto bollire con acqua fino a che il cloruro ferrico non vi produce alcuna colorazione. buttato su filtro e fatto essicare, si ridiscioglie poi nell'etere anidro e questa soluzione versasi nella ligroina rettificata e distillata su sodio. Precipitansi dei fiocchi molto divisi, facili a raccogliersi su filtro; ripetesi quest'operazione della soluzione in etere e riprecipitazione in ligroina, tante volte fino a che il prodotto presenta caratteri ben distinti, fissi.

Si ottiene in tal modo una sostanza amorfa del colore di solfuro di manganese quando è secca, che all'aria ed alla luce si imbruna un poco col tempo. A 241° si rammollisce ed a 277° è ancor tale alterandosi senza però fondere. Scaldata su lamina di platino spande in principio dei fumi gialli, indi brucia lentamente e difficilmente senza lasciar residuo.

Solubile nell'etere, nell'acido acetico, negli alcali; dalle soluzioni

alcaline gli acidi, compreso il carbonico, la precitano inalterata. Per quanti tentativi abbia eseguito non mi riesci finora di averla cristallizzata.

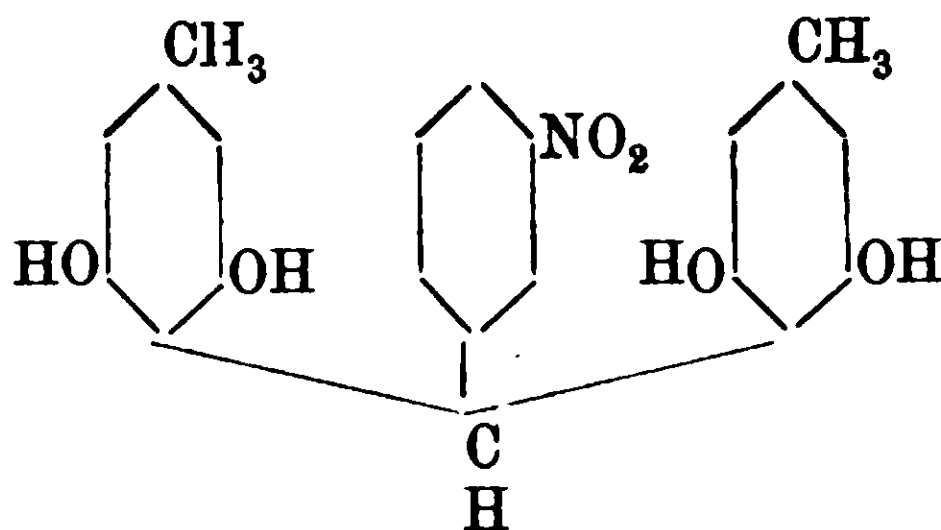
Reddito (greggio) secondo la teoria.

Dall'analisi elementare, eseguita su sostanza essiccata nel vuoto e su acido solforico, si ebbero i risultati seguenti :

	calcolato		trovato			
			I.	II.	III.	IV.
C^{21}	252	66,14	66,01	66,11	—	—
H^{19}	19	4,99	—	5,23	—	—
O^{5}	96	3,68	—	—	—	—
N	14	25,19	—	—	3,93	3,84
	381	100,00				

I numeri ottenuti sono così concordi e vicini alla teorica, da non permettere alcun dubbio sulla possibilità di altre formolo di composizione all'infuori di quella data per il corpo testè descritto.

Riguardo alla sua costituzione si può ritenere (tenendo calcolo, oltrechè della sua genesi, del reddito, delle proprietà specifiche, dell' analogia di reazione con altre sintesi consimili) essere con grandissima probabilità uguale a quella dei diversi trifenilmetani sostituiti, come : la leucanilina, il nitrodiammido, il diossitrifelmetano, ecc...., quindi il composto da me attenuto sarà rappresentato dallo schema:

```
      CH3                         CH3
     /\           /\NO2          /\
    |  |         |  |           |  |
 HO \  / OH       \  /       HO \  / OH
     \/            \/            \/
       \___________ | ___________/
                    C
                    H
```

Una diversa costituzione per questo composto che stia in accordo coi risultati analitici, non si può immaginare, a meno di ammettere che il C del metano si collochi ai posti 2-4 dell' orcina, oppure che siasi formato un etere simile a quello di Claisen preci-

pitato. È superfluo quindi che io mi fermi a dimostrare che nessun fatto mi autorizza finora a scartare la prima ammessa per le ultime due supposte costituzioni. Piuttosto credo valga la pena di dimostrare che il C del metano occupa *preferibilmente* il posto 4 nel nucleo del benzolo sostituito. Un' esperienza da me espressamente ideata ed eseguita, servirà come prova indiretta per mostrare che il prodotto di condensazione tra le nitroaldeidi ed i fenoli, non ha più luogo così *facilmente* coi paraderivati.

L'idrochinone, il paracresolo ed analoghi da me scelti all'uopo, diedero infatti risultati negativi; la nitraldeide e l'idrochinone ad esempio o rimanevano allo stato di miscela o si scomponevano per l'azione protratta del calore e dell' acido solforico, giammai fornirono il derivato cercato. Non voglio da ciò concludere che veramente non siano capaci di dare origine ad una combinazione, la quale anzi cerco attivamente, essendochè l' idrochinone per la sua costituzione offre il grande vantaggio di non produrre che un unico composto (ammesso possa formarsi), il quale quindi non potrà a meno che di possedere una formola prestabilita, essendo i posti 2, 3, 5, 6 in esso eguali.

Dietro questo criterio ho cercato se il prodotto ora studiato fosse accompagnato dal solo isomero possibile. Benchè finora non possa accertare un tal fatto, tuttavia credo utile (non foss' altro come complemento di questa nota) di accennare che unitamente al *metanitrofenildiorcinmetano* si ingenera una sostanza avente i caratteri del medesimo, solo ne differisce per la sua minore solubilità nell'etere e per un color giallo canarie spiccatissimo. Non appena avrò fatti più precisi e decisivi ritornerò sull' argomento. Per il momento stimo meglio serbare anch'io l'aureo silenzio che tutt'ora si mantiene intorno alle probabili isomerie del gruppo (1).

(1) Durante la stampa di questa nota sono riescito ad ottenere il desiderato composto dell' idrochinone, che si distingue per uno stupendo colore amaranto, ed il mio assistente Dott. G. De-Varda applicando questa medesima reazione all'anetolo, che, come è noto, è un paraderivato, ha felicemente ottenuto il prodotto corrispondente di condensazione coll'aldeide metanitrobenzoica. (Vedasi avanti in questo stesso numero della Gazzetta.

II.

Metanitrofenildifloroglucina.

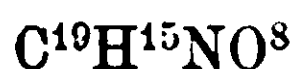
Questo secondo termine della nuova serie in discorso si prepara facilmente dalla floroglucina previamente disidratata e scaldata verso 200° versando in essa la metanitrobenzaldeide fusa, contemporaneamente si sprigiona del vapor acqueo che per la temperatura elevata produce un subbollimento nella massa, favorevole alla combinazione. La temperatura non oltrepassa però i 230°. La miscela da liquida scorrevole divien pastosa e d'aspetto resinoide. La massa così ottenuta si raccoglie, si lava e si depura seguendo precisamente il processo descritto or ora per il composto dell'orcina, col quale ha anche comune la proprietà di essere incristallizzabile e di non possedere un punto di fusione determinabile, annerendosi senza fondersi a 245°.

Pura e secca mantenuta fuori dell' azione dell'aria e della luce resta inalterata; si scioglie nell' alcool, nell' etere facilmente ed a freddo, le loro soluzioni già intensamente colorate diventano col tempo quasi nere. Solubile negli alcali, riprecipitabile dagli acidi eccetto l' acetico nel quale è solubile. È insolubile nella ligroina, ecc....

Il composto essiccato nel vuoto su acido solforico all'analisi diede:

	trovato	calcolato
N	= 3,87	3,63

Le quali cifre corrispondono alla formola:

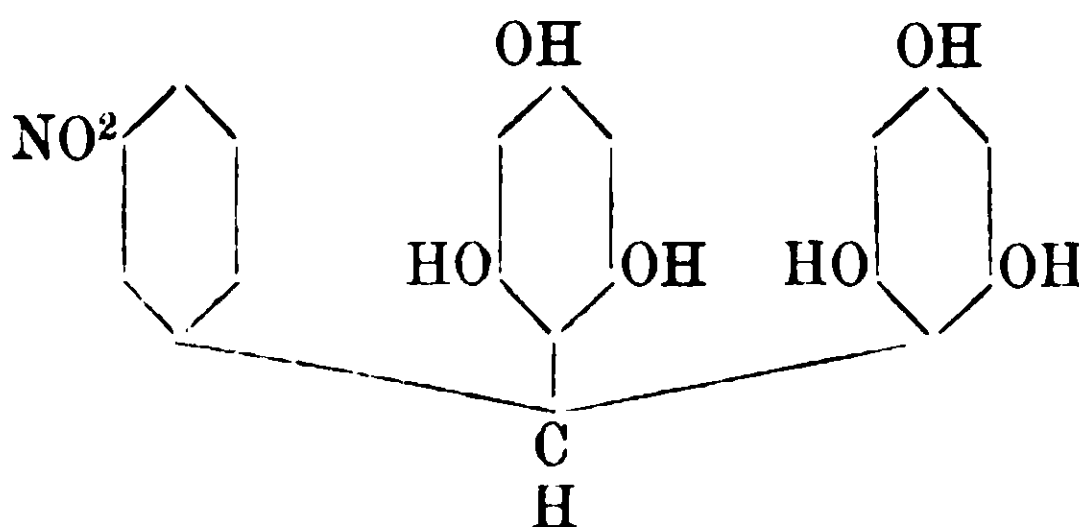
$$C^{19}H^{15}NO^{8}$$

Per quanto fu sopra detto non è possibile altra costituzione per questo nuovo composto all'infuori della seguente:

OH OH

NO²

HO OH HO OH

C

H

Sono allo studio i fenati metallici, gli acidi solfonici, i composti acetilici e benzilici, i carbinoli, gli ammido ed i derivati fenolici, mediante le quali trasformazioni si potrà meglio precisare la posizione del C metanico rispetto ai gruppi nel nucleo benzolico, e quindi la costituzione di questi nuovi prodotti.

Un'ultima notizia aggiungo per illustrare queste generalità sulla reazione da me investigata, ed è che le nitroaldeidi sono capaci di far sintesi con sostanze che finora non vennero ritenute per fenoli. Un tentativo fatto non a caso colla santonina, mi fornì un composto del tutto simile ai due sopradescritti riguardo ai caratteri generali.

Questa nuova fase della reazione io intendo estenderla ad altri corpi di gruppi diversi e dargli il massimo sviluppo.

L'orto, la paranitrobenzaldeide ed il metanitrobenzalcloruro si comportano affatto analogamente alla meta. Mi riserbo come per le altre accennate combinazioni di completare simile ricerche molte delle quali sono già bene avviate.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale.

Sui prodotti di condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica col fenolo e la resorcina;

Nota di G. DE VARDA e M. ZENONI.

(*Giunta il 6 ottobre 1890*).

A sviluppo delle ricerche intraprese dal prof. Bertoni ed esposte nella sua prima nota (1), noi descriviamo qui i prodotti ottenuti dalla condensazione della metanitrobenzaldeide col fenolo e la resorcina. I nuovi derivati presentano uno speciale interesse pratico, oltre a servire come composti tipici della serie, per le difficoltà tecniche che si dovettero superare onde ottenerli puri. Specialmente

(1) " Di una nuova serie di ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi " — Rendiconti del R. Istituto Lombardo — luglio 1890.

quello del fenolo richiese per la sua depurazione un lavoro immane che, se non fosse l'importanza dell'argomento si sarebbe presto desistito dal dedicargli un sì lungo tempo Ciò valga a spiegare perchè detti composti del fenolo e della resorcina, quantunque ottenuti fin dal 1889 a Pavia, non furono ultimati che nel corrente anno in cotesto laboratorio (1).

Metanitrobenzaldeide e fenolo.

Preparazione — Le migliori condizioni nelle quali avviene la reazione sono le seguenti: si fondono insieme acido fenico ed aldeide m-nitrobenzoica nelle proporzioni corrispondenti a due molecole di fenolo per una di aldeide ed aggiungesi poscia lentamente dell'acido solforico biidrato ($H_2SO_4 + 2\ H_2O$) in quantità tale da non oltrepassare di molto la molecola per le proporzioni sopra indicate di fenolo ed aldeide. Occorre tenere il miscuglio ad un dolce calore che lo mantenga fuso e di favorire la reazione, sia agitando continuamente, sia elevando grado a grado la temperatura, coll' avvertenza di togliere istantaneamente la sorgente calorifica tostochè la combinazione ha principio, posciachè sviluppando essa medesima del calore procede da sè tranquillamente. Dopo cessato il primo periodo, che si manifesta con un vivo bollore della massa, si mantiene per alcun tempo, sempre agitando, la massa alla stessa temperatura che s' ingenerò per la reazione, la quale è verso i 130°, in modo che si completi.

Se si opera con quantità piuttosto rilevanti, come pure se impiegasi acido solforico più concentrato, la reazione da vivace si fa violenta. Il fenolo e l' aldeide m-nitrobenzoica fuse insieme e riscaldate anche fino a 180° rimangono inalterati allo stato di miscela; necessita quindi il concorso dell' acido perchè possa formarsi il prodotto di condensazioue accennato. Seguendo il processo indicato si ottiene una sostanza solida, rosso-bruna, d' aspetto resinoide, fusibile nell' acqua calda. Il reddito è di poco inferiore a quello previsto dalla teoria.

(1) Vedansi eziandio nella prima nota del Prof. Bertoni (l. c.) le altre cause che ci obbligarono a ritardare i lavori.

Si può avere lo stesso prodotto (la reazione è più lenta e meno evidente) impiegando acido cloridrico e ponendo le sostanze reagenti nelle stesse condizioni sopra descritte, come pure mantenendo per un'ora all'ebollizione ed in un'atmosfera di anidride carbonica, una soluzione alcoolica leggermente acidificata con acido cloridrico, e concentrata di fenolo ed aldeide m-nitrobenznica nelle richieste proporzioni (1). Il composto ottenuto trattasi ripetutamente con acqua bollente per eliminare la maggior parte dell'acido solforico impiegato, indi si sottopone ad una corrente di vapore che esporta quella parte di fenolo e di aldeide m–nitrobenzoica eventualmente sfuggita alla reazione. Si ha così un composto tècnicamente puro. — Riferiamo ora il processo seguito per ottenerlo allo stato di chimica purezza.

Lo diciamo subito, il nuovo derivato fu refrattario ad ogni tentativo per ottenerlo cristallizzato. — Malgrado ogni cura e con tutti i solventi ordinari e speciali, sia soli che in diversi rapporti mescolati, per raffreddamento od evaporazione lenta, in presenza o no di sali ed altri corpi estranei per eccitare la formazione di cristalli, i risultati riuscirono sempre negativi.

Il composto in istudio è bensì solubile negli alcool, nell'acido acetico, nell'acetato d'etile ecc. ed insolubile o pochissimo solubile nella ligroina, cloroformio, etere ecc. ma questi non lo precipitano dalle soluzioni sopra dette che allo stato amorfo.

Dalle soluzioni alcooliche o di acido acetico l'acqua lo riprecipita allo stato lattiginoso dal quale, nè per congelamento della massa nè per aggiunta di sali od altro mezzo qualsiasi, non si depone che dopo mesi e mesi, sempre allo stato amorfo. Facendo bollire tali liquidi emulsionati essi diventano limpidi a caldo, lattiginosi a freddo, nel mentre il prodotto si raccoglie allo stato di nuclei resinoidi. Fallito ogni tentativo di trovare un processo per cristallizzarlo, si decise di trar profitto della proprietà che possiede di essere un poco solubile nell'acqua bollente e di isolarsi da essa, per raffreddamento, allo stato di polvere finissima, talmente leggiera che impiega circa due mesi per guadagnare il fondo dei vasi.

(1) È il processo impiegato originariamente da Michael e Kyder (Am. J. IX 130) per studiare il prodotto di condensazione dell'aldeide benzoica (non nitrata) col fenolo ed i cui risultati, come è noto, furono contestati recentemonte da Russanow (Ber. 1889 settembre, pag. 1943).

Pertanto si polverizzò la sostanza depurata, diremo, per uso commerciale e si buttò in piccole porzioni nell'acqua bollente, tenendovela per alcuni minuti indi filtrando a caldo. Impiegando un ettolitro circa di acqua, raccogliendo la soluzione bollente in cilindri di vetro affatto puliti, si riesce ad avere una quantità di prodotto puro sufficiente per completarne lo studio. Le soluzioni calde del prodotto diventano presto per raffreddamento, come si disse, lattiginose, senza che per altro si deponga traccia di sostanza, la quale essendo divisa come *pòlline* impiega alcuni mesi per isolarsi e depositarsi al fondo. Si decanta l'acqua ed il residuo melmoso si butta su filtro (1). È questa l'unica via possibile per riuscire allo scopo di avere una quantità di composto sufficiente per farne l'analisi e studiarne le proprietà.

Il prodotto raccolto su filtro si disciolse in un po' d'alcool e si sbattè replicatamente la soluzione con ligroina allo scopo di esportare eventuali impurità d'origine organica. Il residuo dall'evaporazione alcoolica, di colore rosso-bruno ed aspetto resinoide, altro non è che il prodotto puro, che polverizzato, essiccato nel vuoto, si sottopone all'analisi elementare.

I dati fornitici dalla combustione sono:

Sostanza impiegata	gr. 0, 3004
Anidride carbonica	„ 0, 7785
Acqua	„ 0, 1389

quindi in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{19}H^{15}O^{4}N$
C	70, 76	71, 02
H	5, 10	4, 67

Per l'azoto si ebbe:

Sostanza impiegata	gr. 0, 3337
Azoto ottenuto	c. c. 15, 6
Temperatura 25°5.	Pressione 762, 65 mm.

(1) Il prodotto, una volta isolatosi, acquista la proprietà di depositarsi piuttosto celeremente anche se si spappola di nuovo nell'acqua.

quindi in 100 parti:

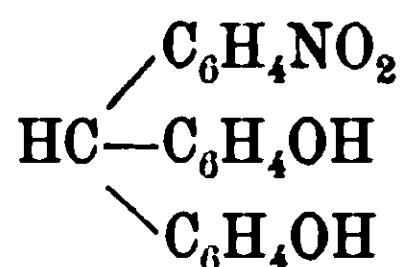
	Trovato	Calcolato
N	4, 94 (1)	4, 36

I numeri, come si vede, concordano abbastanza bene con quelli richiesti, dalla formola:

$$C_{19}H_{15}O_4N$$

e non lasciano alcun dubbio sulla composizione della sostanza esaminata, abbenchè le lievi differenze accennino, assai probabilmente, a piccole traccio di impurità che riesce difficilissimo di eliminare, attesa la natura amorfa del composto.

La formola di costituzione, dedotta dai risultati analitici, dalla genesi e proprietà è rappresentabile dallo schema:

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$$

Sarebbe quindi un:

metanitrodiossitrifenilmetano.

Per determinare poi la posizione degli ossidrili è opportuno trasformarlo, innanzitutto, nell'ammido-derivato, indi seguire il processo col quale si è determinata la posizione dei gruppi ammidici in vari derivati del trifenilmetano, passando cioè attraverso il diazocomposto e quindi al metano fenolico corrispondente e da esso, per azione della potassa caustica, al biossibenzofenone, che se sarà identico a quello già noto, il nostro composto dovrà denominarsi:

metanitroparadiossitrifenilmetano.

Da tentativi fatti allo scopo di ridurre, con vari metodi, quantità diverse di prodotto ed operare simile trasformazione, siamo indotti

(1) Venne diffalcato 0, 00094 quantità media d'aria che rimane nel tubo.

a credere che la reazione avvenga nel modo desiderato. Ulteriori ricerche decideranno tale questione. Siamo presentemente occupati a preparare il ricco materiale necessario per verificare, innanzitutto, fino a qual serie si estende la studiata reazione (1).

Proprietà—La sostanza pura e fusa ha un color giallo scuro, chiaro invece, se polverizzata. Allorchè si separa allo stato d'emulsione dall'acqua, per il suo stato di grande suddivisione appare di color bianco-cinereo anche in quantità discrete. Si fonde a 59°-60° in un liquido giallo-cupo che si solidifica per raffreddamento senza mutare d'aspetto; scaldata su lamina di platino manda in principio dei fumi giallastri, poi brucia difficilmente non solo all'aria ma anche in un'atmosfera di ossigeno. È quasi insolubile nell'acqua fredda, un po' meno difficilmente si scioglie nella bollente (1 in 10,000 circa) dalla quale si separa, per raffreddamento, sotto forma di pulviscolo. Se alla soluzione acquosa calda si aggiunge una traccia di acido minerale (H_2SO_4,HCl) si ha una nuova sostanza dotata di un color rosso sangue che fatta bollire ripetutamente con poca acqua finisce col cedere a questa l'acido, ritornando allo stato primiero (2).

Il metanitrodiossitrifenilmetano è assai poco solubile nell'etere etilico, nel cloroformio, nel benzolo, nella ligroina, pressochè insolubile nel solfuro di carbonio. Le soluzioni del medesimo in questi solventi sono giallo-brune e per evaporazione spontanea forniscono un prodotto amorfo: solo dalla soluzione benzolica si ebbe, per evaporazione del solvente, qualche cosa che somigliava a mammelloni vetrosi, giallognoli, in un a quantità rilevanti di sostanza rosso-bruna amorfa. Il modo e le circostanze, in cui avviene detta separazione, non invitano certo a proseguire in questo senso per avere dei cristalli.

Il nuovo composto non si scioglie tanto facilmente negli alcali fissi e volatili, solubilissimo è invece nella soluzione di potassa alcoolica, cui impartisce un'intensa colorazione violetta che dopo

(1) Vedasi, in proposito, la precitata prima nota di Bertoni ani derivati dell'orcina e floroglucina e quella di De Varda sull'anetolo, in questo stesso numero del periodico.

(2) Quale sia la cagione di tale caratteristico mutamento di colore per l'azione dell'acido, per ora non possiamo dire; ci riserbiamo d'intraprendere delle ricerche in proposito.

lungo tempo svanisce. Un eccesso di alcali fa scomparire detta colorazione e il liquidò diventa giallo-bruno. Dalle soluzioni alcaline gli acidi, compreso il carbonico, precipitano il composto allo stato bianco-grigio, se non in eccesso e diluiti, nella modificazione giallo-rossa se discretamente concentrati. Va da sè che l' acido carbonico non fa che isolarlo quasi incoloro; solo col tempo e sotto l'azione continuata dell' anidride il precipitato assume una tinta rosa.

L' acido solforico concentrato e freddo discioglie la sostanza assumendo una tinta vinosa; l' acqua la riprecipita nella modificazione rossa. Per altro se detta soluzione solforica si mantiene per alcuni minuti a 100° a b. m. l' aspetto suo non muta, ma un forte eccesso d' acqua non separa più traccia della sostanza primitiva che non è più possibile di ricuperare. Non possiamo asserire se qui si tratti di un acido solfonico, essendoci mancato il tempo per studiarlo.

Il composto che andiamo descrivendo non è nè sublimabile, nè distillabile e neppure si può trasportare in corrente di vapore acqueo. Sottoposto a distillazione, a pressione ridotta ed in bagno metallico, esso fino a 155° e a 10 cm. di pressione non diede alcun indizio di volatilizzazione. A 160° sviluppò istantaneamente una corrente di vapori giallo-ranciati che si depositarono sulle pareti della storta e nel recipiente collettore sotto forma di pulviscolo sottilissimo che raccolto ed esaminato mostrò tutti i caratteri del prodotto che forma oggetto di questa nota. Appena sviluppatisi questi vapori la temperatura si elevò rapidamente e nello stesso tempo cessarono i fumi gialli per dar origine a prodotti di scomposizione: la massa si annerì, aumentando di volume e facendosi spugnosa.

Aldeide m-nitrobenzoica e resorcina.

Preparazione — A gr. 11 di resorcina, portata a qualche grado sopra il punto di fusione, vennero aggiunti gr. 7, 50 di aldeide metanitrobenzoica (quantità corrispondenti ad una molecola di aldeide per due di resorcina).

Il miscuglio fuso, agitato di continuo, si scaldò gradatamente fino a 150°. A questo punto si osservò una vivace reazione accom-

pagnata da sviluppo di vapore acqueo; contemporaneamente, senza che la temperatura si abbassasse, la massa inspessì ed assunse un color giallo-cupo. Il concorso dell'acido solforico non fu quindi necessario per questa condensazione.

Il prodotto della reazione, lasciato raffreddare, presenta un aspetto vetroso, semi trasparente; fuso nell'acqua bollente e ripetutamente trattato con essa, lascia infine un residuo che essiccato a b. m. indi disciolto in alcool si può precipitare nuovamente con acqua debolmente acidulata con acido solforico.

Torna qui opportuno di accennare che non sempre il prodotto si isola nel modo suddescritto; talora si separa una massa vischiosa di color giallo-cupo identico per proprietà alla sostanza in esame. Per avere sempre un precipitato sotto forma fioccosa è bene impiegare per ogni 7 gr. di prodotto impuro, 50 cc. di alcool, gettare la soluzione in due litri circa di acqua e quindi aggiungervi una goccia d'acido solforico allo scopo di determinare la separazione della sostanza dal liquido fattosi lattiginoso.

Il precipitato fioccoso raccolto e lavato con acqua venne poi in essa tenuto per qualche tempo a b. m. La massa fusa trattata di nuovo con alcool a 96° (nel quale si discioglie lasciando tuttavia costantemente un piccolo residuo di identica natura) indi con acqua acidula, diede ancora i medesimi fiocchi giallognoli, che raccolti, ridisciolti e riprecipitati vennero infine raccolti su filtro e fatti seccare a 100° entro capsula di porcellana, essendochè fondono a questa temperatura. — Così anidra la sostanza si trattò con etere che la disciolse in parte, lasciando un piccolo residuo di color caffè chiaro. La soluzione eterea, filtrata, versasi in ligroina, con che il prodotto si separa in fiocchi giallo-arancio che lavati con etere di petrolio vennero ripetutamente ridisciolti e riprecipitati fino a che fornirono un prodotto del tutto omogeneo e con caratteri fissi, che si essiccò nella stufa, per scacciare tutto l'etere e la ligroina di cui era imbevuto, si polverizzò e si pose nel vuoto su acido solforico.

L'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0, 2668 di sostanza fornirono:
gr. 0, 6306 di CO_2
„ 0, 1103 di H_2O.

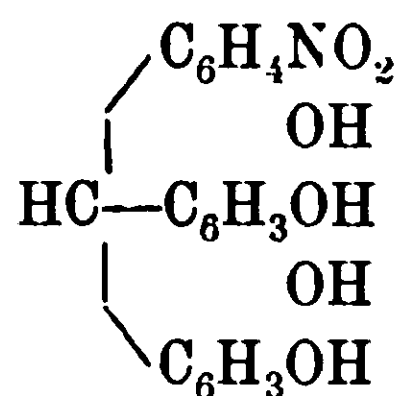
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	64, 46	64, 58
H	4, 55	4, 29

Al composto ora descritto spetta quindi la formola:

$$C_{19}H_{15}O_6N$$

e quella di costituzione è esprimibile dallo schema seguente:

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_3OH \quad OH \\ C_6H_3OH \quad OH \end{cases}$$

esso è quindi un:

metanitrofenildiresorcinmetano.

A quale dei tre isomerî possibili esso corrisponda è, per il momento, cosa prematura a decidersi; le esperienze in corso decideranno quale posto nel nucleo della resorcina occupi il C del metano.

Proprietà. — Il prodotto puro è amorfo, giallognolo; fonde a 97-100° in un liquido giallo cupo, che a più bassa temperatura cangiasi in una massa vetrosa e quasi trasparente. All'aria ed alla luce col tempo imbrunisce; brucia assai difficilmente anche nell'ossigeuo. È quasi insolubile nell'acqua fredda, pochissimo nella bollente, dalla quale, per raffreddamento, si isolano pochi fiocchi giallognoli, massime se vi si aggiunge qualche goccia di acido minerale.

Nell'etere, nell'alcool, nell'acido acetico è discretamente solubile; quasi insolubile, invece, nella ligroina, nel benzolo, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio.

Non è in nessun modo cristallizzabile; è solubile negli alcali dalle cui soluzioni gli acidi lo riprecipitano inalterato.

L'acido solforico concentrato e caldo lo scioglie; un eccesso di acqua lo riprecipita coi primitivi caratteri.

Non è sublimabile nè distillabile, nè col vapor acqueo, nè a pressione ridotta.

Quindi la condensazione fra fenolo o resorcina ed aldeide m.-nitrobenzoica avviene secondo la reazione data da Baeyer.

Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale.— Livorno.

Azione della luce sull' anetolo;

nota di GIOVANNI DE-VARDA.

(*Giunta il 6 ottobre 1890*).

Non essendosi prima d' ora fatte ricerche per constatare l' influenza della luce sull' Anetolo, credetti non trascurabile il poter fare delle considerazioni anche in questo senso.

I risultati del presente lavoro mostrano una volta di più come fra le cause diverse di *polimerizzazione* non sia certo ultima la luce, alla cui azione condensatrice è dovuta la l'esistenza del nuovo prodotto che presento col nome di *fotoanetoto.*

Al fine suesposto esposi una certa quantità d' anetolo, entro bottiglia ben chiusa, all' azione diretta dei raggi solari e ve lo lasciai circa tre mesi. La massa cristallina ben presto scomparve ed il liquido assunse man mano una leggera colorazione gialla; il sapore e l' odore sono ancora quelli dell' anetolo, però solo fra -5^0 e -6^0 solidifica in cristalli simili all'anetolo, a 0^0 resta ancora un po' torbido, sopra liquido limpido, mentre è noto che l'etere paraallilfenolmetilico si conserva cristallino fino a 21^0,1.

Il liquido così avuto sottoposto a distillazione frazionata con termometro immerso nel vapore, fornisce i primi prodotti a 225^0, che raccolgonsi senza colore fino a 251^0, poi mano mano ingialliscono e separano per raffreddamento qualche cristallo, fino che a 296^6 passano fortemente colorati in giallo e si solidificano ben presto in una massa cristallina che si lascia decolorare lavandola con alcool. A' tal punto sospesi la distillazione, il cui residuo alla temperatura ordinaria è bruno-scuro, cristallino e pesa circa un quinto del distillato. La maggior quantità di prodotto si ha tra

230^6 e 232^6 (probabilmente anetolo non polimerizzato); le altre porzioni che passano fra grado e grado sono tutte e specialmente le ultime piuttosto piccole.

I cristalli separatisi dalle ultime porzioni distillate raccolsi su d'un filtro e purificai per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'alcool a 84 $^0/_0$ e bollente. Allo stesso trattamento sottoposi la parte non distillata. (1) In ambi i casi le varie cristallizzazioni mostrandosi fra loro identiche e dando lo stesso prodotto fusibile a 207^6 in un liquido incoloro, mi fecero ritenere trattarsi qui di un composto solido alla temperatura ordinaria (15^0) originato dall'azione della luce sull'anetolo distillabile senza scomposizione.

Il rendiconto di prodotto puro ascende a circa 0,5 $^0/_0$ dell'anetolo impiegato.

Proprietà. — La nuova sostanza si presenta in minuti cristalli tabulari, bianchi, di splendore madreperlaceo, i quali alla luce assumono una legger tinta violetta che comunicano ai solventi e non perdono anche dopo ripetute cristallizzazioni. Non contengono acqua di cristallizzazione, sono insolubili nell'acqua, pochissimo solubili in etere anche a caldo (si separano più grandi che dagli altri solventi); presentano pure poca solubilità nell'alcool, nella ligroina (si isolano in laminette aciculari) e nell'acido acetico bollente; nel cloroformio sono pure discretamente solubili a caldo, alla temperatura di 25^0, 100 parti ne sciolgono circa 0,6 di sostanza, che in gran parte si separa cristallina per aggiunta di etere di petrolio. — Non hanno alcun odore e sapore; sono sublimabili (prima fondendo) in microscopiche laminette e non volatili col vapore acqueo.

Per determinare il potere rotatorio col polaristrobometro di Wild facendo uso della luce monocromatica del sodio, gr. 0,3392 di sostanza furono sciolti in cloroformio ed il volume della soluzione fu portato a 50 cc.; osservando con una colonna di 220 mm. alla temperatura di 25^0 non si ebbe deviazione di sorta.

Nell'acido solforico concentrato si sciolgono a freddo assai difficilmente comunicando al liquido una tinta rosso-violetta. Nell'idrato potassico e sodico sono insolubili. Bruciano assai difficil-

(1) Dal solvente oltre alla parte cristallina si separa in certa quantità una sostanza resinoide rosso-bruna, semitrasparente.

mente non solo all' aria ma anche in un atmosfera di ossigeno.

L'analisi dette dei numeri discretamente concordanti con quelli che richiede la formola dell'anetolo.

Gr. 0,2757 di sostanza diedero gr. 0,8154 di CO^2 e gr. 0,2102 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{12}O$		
C	80,66	C^{10}	120	81,08
H	8,47	H^{12}	12	8,10
		O	16	10,82
			148	100,00

Simili dati, come si vede, inducono subito a credere qui si tratti d'un polimero dell' anetolo, del quale ne conosciamo già quattro tutti ottenuti per altre vie (1). Per poter dedurre però da fatti sperimentali la natura polinerica del nuovo prodotto dovetti procedere ad altre esperienze.

A tal fine ho utilizzato la recente reazione delle nitroaldeidi coi fenoli (2) estendendola anche all' anetolo, sia per ottenere un nuovo derivato del metano trisostituito che per indagare l'influenza della posizione *para* e del gruppo etereo dello stesso anetolo nella condensazione colla nitrobenzaldeide, non essendo ancor stabilito se i derivati *1,4* sono o no capaci di dare origine a simili composti.

Avendo raggiunto l' intento coll' anetolo, ho poi sottoposto allo

(1) Sono tutti rappresentati dalla medesima formola complessiva:

$$(C^{10}H^{12}O)X$$

e sono:

1° L'anisoino, fondesi a 140-145°.

2° Il metanetolo solido, sublimabile a 115-120°, fondesi a 132°.

3° idem. liquido, bolle a 232,5°.

4° L'isanetolo, giallo-chiaro, liquido denso inalterabile a 380°.

(2) G. Bertoni. " Di una serie di nuovi ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi. „ Rendiconti del R. Istituto Lombardo. Luglio 1890.

Vedi inoltre: G. De-Varda e M. Zenoni. " Sui prodotti di condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica col fenolo e la resorcina „ in questo stesso numero della Gazzetta Chimica.

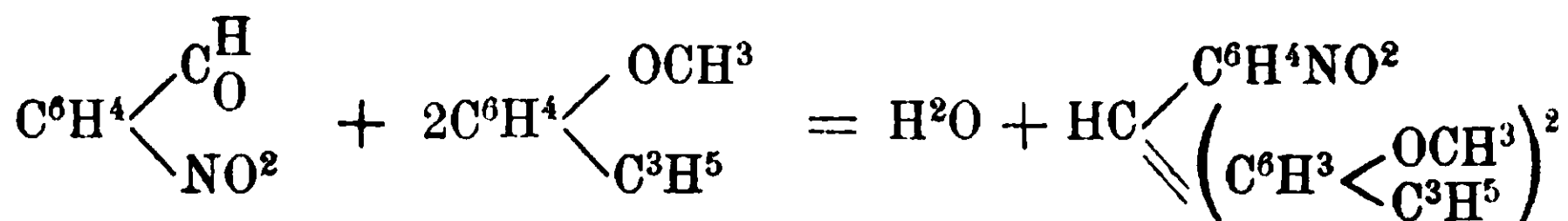
stesso trattamento la sostanza fusibile a 207^0 testè descritta, la quale pure fornì facilmente un prodotto d' addizione dell' aldeide metanitrobenzoica.

Metanitrobenzaldeide ed anetolo.

Allo scopo di avere il *m-nitrofenildianetolmetano*, ho fuso insieme l'aldeide metanitrobenzoica e l'anetolo nelle proporzioni corrispondenti a due molecole del derivato fenolico per una d'aldeide ed aggiunsi acido solforico monoidrato ($H^2SO^4H^2O$) in quantità di poco eccedente la molecola per ogni tre dei composti accennati; tenendo agitato il miscuglio, cercai di favorire la reazione con un lento riscaldamento. Essa avviene verso i 130^0 con leggiero sviluppo di calore e svolgimento di vapor acqueo, mentre la massa inspessisce e si colora in rosso.

Senza il concorso dell'acido solforico non si ottiene il composto desiderato, nè altro qualsiasi anche portando il miscuglio fino a 150^0.

La reazione avviene con eliminazione di una molecola d' acqua e precisamente secondo l'equazione:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}\\NO^2\end{matrix}\right. + 2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right. = H^2O + HC\left\langle\begin{matrix}C^6H^4NO^2\\\left(C^6H^3<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH^3}{C^3H^5}\right)^2\end{matrix}\right.$$

La sostanza ingeneratasi si presenta amorfa e d' aspetto resinoide, molle a caldo, solidificasi per raffreddamento. Per depurarla venne replicatamente bollita con acqua e sottoposta all'azione col vapor acqueo surriscaldato e ciò per eliminare completamente quelle piccole porzioni di aldeide metanitrobenzoica ed anetolo che non presero parte alla reazione. Raccolta ed essiccata poscia a b. m. si trattò con etere anidro, che ha la proprietà di scioglierla meno lentamente a freddo che a caldo lasciando piccole porzioni d'una sostanza bruno-scura insolubile in esso.

La soluzione eterea filtrata, gettai in alcool a 96^0 $^0/_0$, con che si forma un liquido lattescente ; tenni questo per alcuni istanti a b. m., indi per l' aggiunta di traccie di acido solforico al detto liquido lattiginoso separai il prodotto che si isolò in fiocchi giallognoli che raccolgonsi a poco a poco sul fondo del vaso. Il pre-

cipitato raccolto e lavato con alcool venne come sopra di nuovo sciolto in eterc e da questa soluzione riprecipitato versandolo nella ligroina anidra. Ottenni in tal modo un prodotto fioccoso di color giallo-chiaro, che raccolto, lavato con etere di petrolio ed essiccato a b. m. venne depurato per mezzo di ripetuti trattamenti con e ligroina nel modo sopradescritto.

La massa fioccosa polverizzata di poi ed essiccata nel vuoto sopra acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2908 di sostanza fornirono gr. 0,8099 di CO^2 e gr. 0,1800 di H^2O.

In 100 parti:

trovato		calcolato per la formola $C^{27}H^{27}O^4N$		
C	75,95	C^{27}	324	75,52
H	6,87	H^{27}	27	6,29
		O^4	64	
		N	14	
			429	

Le differenze non del tutto trascurabili fra i numeri trovati e i calcolati sono con tutta probabilita dovute ad un imperfetto stato di purezza del prodotto, che non si lascia cristallizzare dai solventi ed allo stato amorfo presenta le peggiori condizioni per la necessaria depurazione.

Credo tuttavia che le cifre ottenute sieno sufficienti per poter asserire che la reazione avviene nel modo desiderato, dando luogo cioè al:

metanitrofenildianetolmetano.

Proprietà. — Il prodotto è una polvere amorfa, giallo-chiara, priva di odore e sapore. Fonde a 165-170° in un liquido giallo cupo che raffreddato cangiasi in una massa vetrosa e semitrasparente; brucia assai difficilmente all'aria e nell'ossigeno. È insolubile negli alcali e nell'acido solforieo; quasi insolubile nell'alcool, discretamente nel cloroformio, nell'etere anidro, nel bisolfuro di carbonio e nell'acido acetico, da cui si separa sotto forma fioccosa per aggiunta d'acqua; le sue soluzioni sono di color giallognolo. Non è sublimabile nè si lascia distillare al vapor acqueo.

Aldeide m-nitrobenzoica e sostanza fusibile a 207°.

Dirò subito che il comportamento del prodotto in esame (fotoanetolo) coll' aldeide metanitrobenzoica in presenza d' acido è del tutto comparabile a quello dell' anetolo messo nelle identiche condizioni. Portai a qualche grado sopra il punto di fusione il miscuglio dell' aldeide e del composto fusibile a 207°, nelle proporzioni richieste per la formazione del metanitrofenildianetolmetano, ma non ebbi a notare alcuna reazione, per aggiunta invece di acido solforico biidrato ($H^2SO^4 + 2H^2O$) e caldo, la temperatura si eleva notevolmente e la massa si fa bruno-scura e densa. Depurato il prodotto, che così si isola, sottoponendolo allo stesso trattamento che si rese necessario pel m-nitrofenildianetolmetano, si presenta sotto forma di una polvere gialliccia, amorfa, fusibile a 165-170° in un liquido bruno e con tutte le proprietà del metano trisostituito più sopra descritto.

Con ciò resta definitivamente stabilito che per l' azione prolungata della luce sull'anetolo formasi un nuovo polimero, di cui però non si conosce ancora il numero delle molecole d' anetolo colle quali rappresentarlo. Pure il prodotto di condensazione ottenuto richiede d' essere più addentro studiato dal punto di vista della costituzione; nell'occasione di determinare i posti dei gruppi allilici e fenolici dell' anetolo rispetto al carbonio del metano, estenderò le ricerche anche in quel senso.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale.

Sopra un caso singolare nella rifrazione dei composti organici;

nota di R. NASINI e T. COSTA.

(*Giunta il 9 ottobre 1890*).

Fra le diverse proprietà fisiche delle sostanze, e specialmente di quelle organiche, il potere rifrangente ottico si è sempre ritenuto essere per eccellenza di natura additiva: è noto che sino a pochi anni indietro si è creduto che, per i composti contenenti carbonio, idrogeno e ossigeno, bastasse conoscere la qualità e il

numero degli atomi componenti la molecola, ed il numero dei doppi e tripli legami esistenti tra carbonio e carbonio e quello dei legami aldeici dell'ossigeno perchè si potesse a priori determinare il potere rifrangente molecolare.

Gli studi ulteriori di Gladstone, Nasini, Knops, Weegmann, Eykman hanno mostrato che, pur limitandosi ai composti di carbonio, ossigeno e idrogeno, realmente in molti casi vi sono altre particolarità di struttura che influiscono sul potere rifrangente, cosicchè quelle semplici regole non sono sufficienti che in un determinato numero di casi, il quale va sempre più restringendosi: per i composti contenenti azoto, zolfo e fosforo la rifrazione si manifesta al contrario piuttosto come proprietà costitutiva che come proprietà additiva.

È innegabile però che, malgrado tutto, il potere rifrangente resta sempre una delle proprietà di natura prevalentemente additiva; ciò è dimostrato dal fatto che per intere serie organiche valgono sempre gli stessi valori per i poteri rifrangenti atomici degli elementi, valori che di poco differiscono da quelli che gli elementi stessi possiedono allo stato libero: pel solito forti variazioni nelle rifrazioni atomiche si hanno solo per modificazioni profonde di struttura e di funzione chimica.

Noi abbiamo avuto la fortuna di studiare una combinazione, risultante dall'unione integrale di altre due, la quale, mentre era a prevedersi che avrebbe avuto una rifrazione molecolare perfettamente uguale alla somma di quelle dei suoi componenti, mostrò invece un potere rifrangente assai diverso, assai più elevato.

Allorquando i solfuri organici si fanno agire sugli joduri alcoolici si formano dei composti, gli joduri solfinici, che risultano dall'addizione delle sostanze poste a reagire: mediante gli joduri si hanno poi tutti gli altri derivati, gli idrati solfinici e i sali solfinici.

L'unione è assai poco stabile, cosicchè per l'azione del calore il composto si scinde quasi totalmente nei suoi componenti, solfuro cioè e joduro alcoolico. E per quanto tali combinazioni solfiniche non possano riguardarsi in nessun modo come composti molecolari, pure è certo che rappresentano una delle più deboli che si conoscono tra le vere combinazioni.

Già uno di noi insieme col Sig. A. Scala (1) sino dal 1888

(1) R. Nasini e A. Scala. Sulle solfine e sulle diversità delle valenze dello

aveva annunziato lo che zolfo nel joduro di trietilsolfina ha un potere rifrangente atomico assai più elevato di quello che possiede nei solfuri organici: ciò implicava che quando il joduro di etile si unisce col solfuro di etile i due componenti non conservano nel composto la loro rifrazione molecolare, ma che invece questa si accresce. Però in queil' occasione non furono fatte che due sole esperienze, una sopra di una soluzione acquosa, l' altra sopra di una soluzione alcoolica: inoltre il potere rifrangente ricavato dalle soluzioni si comparò con quello del solfuro di etile e del joduro di etile liquidi. Per quanto non fosse a ritenersi che le differenze riscontrate nella rifrazione atomica dello zolfo potessero dipendere dal fatto che il composto fu studiato in soluzione, pure, per eliminare ogni dubbio, abbiamo voluto esaminare a fondo l'argomento ed abbiamo studiato il joduro di trietilsolfina e la mescolanza equimolecolare di joduro di etile e solfuro d' etile (quando ancora non sono combinati) in condizioni perfettamente paragonabili.

Il joduro di trietilsolfina fu preparato seguendo il metodo di Oefele (1), cioè scaldando a ricadere joduro e solfuro d' etile in proporzioni molecolari insieme con un po' d'acqua: la massa cristallina che si ottiene fu, dopo spremitura fra carta, fatta cristallizzare ripetutamente dall' alcool assoluto: si ottenne in tal modo il joduro perfettamente bianco. La cristallizzazione dall' alcool è preferibile a quella dell'acqua: si ha un prodotto più puro e le perdite sono minori.

Prima di tutto studiammo se ci sia dilatazione o contrazione quando il joduro si combina col solfuro di etile. A questo scopo determinammo la densità a 20^0 del joduro di trietilsolfina. La determinazione la facemmo adoperando il solito metodo della boccetta: come liquido ci servimmo del benzolo: nel benzolo il composto può ritenersi come insolubile, nondimeno, per maggior precauzione, impiegammo sempre benzolo che era stato per lungo tempo a contatto del joduro di trietilsolfina alla temperatura di 20^0.

La densità di questa soluzione benzolica, se così può chiamarsi, fu trovata uguale a 0,87900 a 20^0 rispetto all'acqua a 4^0 e fatta

zolfo. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. IV, pag. 232. Anno 1888. Gazzetta chimica T. XVIII, pag. 62. Anno 1888.

(1) Liebig's Annalen. CXXXII, pag. 82. Anno 1864.

la riduzione al vuoto; la densità del joduro rispetto al benzolo fu trovata uguale, a 20°, a 1,77646 (media di due esperienze): per conseguenza per il joduro di trietilsolfina cristallizzato si avrà:

$$d_4^{20} = 1,56151 :$$

tenuto conto che il peso molecolare del joduro di trietilsolfina è 246, essendo 0,640410 il suo volume specifico sarà 157,541 il suo volume molecolare a 20°: d'altra parte per il solfuro di etile il cui peso molecolare è 90, si ha $d_4^{20} = 0,83676$; volume specifico a 20° = 1,19509; volume molecolare a 20° = 107,558: per il joduro di etile, il cui peso molecolare è 156, si ha $d_4^{20} = 1,9305$; volume specifico a 20° = 0,518; volume molecolare a 20° = 80,808: Di qui si può ricavare che mentre la densità del composto a 20° è 1,56151, quella del miscuglio dovrebbe essere 1,30506; il volume specifico invece di 0,640410 dovrebbe essere 0,765720; bene inteso supponendo che i due liquidi mescolandosi non dessero luogo nè a dilatazione nè a contrazione di volume. In altri termini il volume molecolare calcolato del composto

sarebbe dato a 20° da 107,558 + 80,808 = 188,366
quello trovato esperimentalmente è = 157,541

la differenza 30,821 rappresenta la contrazione che ha avuto luogo nell'atto della formazione, sempre tenuto conto che il paragone si fa tra il composto *cristallizzato* e i componenti *liquidi*, tutti alla stessa temperatura di 20°.

Come si vede, allorquando le due sostanze si uniscono si ha una notevole contrazione, fatto questo del quale bisogna tener conto e su cui abbiamo insistito giacchè i recenti studi di Pulfrich (1) e Buchkremer (2) mostrano che, almeno per i miscugli e le soluzioni, la contrazione è in strettissimo rapporto colle variazioni del potere rifrangente.

(1) C. Pulfrich. " Ueber das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten. Zeitschrift für physikalische Chemie ", t. IV, pag. 561. Anno 1890.

(2) L. Buchkremer. " Ueber die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten stattfindenden Volumänderungen und deren Einfluss auf das Brechungsvermögen. Zeitschrift für physikalische Chemie " t. V, pag. 161. Anno 1890.

Il confronto fra il joduro di trietilsolfina ed il miscuglio equimolecolare dei suoi due componenti fu fatto esaminando soluzioni alcooliche di uguale concentrazione, cioè a dire di uguale percentuale. In tal modo se differenze vi erano, esse non potevano più attribuirsi al diverso stato fisico dei corpi che si paragonavano. Una certa quantità di solfuro di etile veniva pesata in una piccola ampollina che si chiudeva alla lampada oppure anche in un piccolissimo palloncino che si chiudeva con tappo di sughero; in altra ampollina o palloncino si pesava esattamente la quantità corrispondente di joduro di etile e poi i due piccoli recipienti venivano posti in un matraccino e quindi si aggiungeva l'alcool; se le pesate si erano fatte nelle ampolline queste venivano poi rotte, se nei palloncini questi venivano aperti immediatamente prima di introdurli nel recipiente in cui si effettuava la soluzione: la quantità d' alcool si valutava pesando il matraccio. Si preparava poi facilmente una soluzione di joduro di trietilsolfina avente uguale concentrazione. Ci siamo assicurati che a freddo in soluzione alcoolica non avviene la formazione del composto, giacchè, a esperienza finita, l'alcool evaporato non dà nessun residuo.

Il resultato dei nostri studi è che realmente il joduro di trietilsolfina nel modo stesso che ha una densità maggiore di quella del miscuglio dei suoi componenti, così ha anche un indice di rifrazione e un potere rifrangente più elevato, cosicchè mentre il valore della rifrazione atomica dello zolfo rispetto alla riga α dell'idrogeno sarebbe nel solfuro di etile di 13,63 (formula n) e di 8,00 (formula n^2) quello invece che si ricava dal joduro di trietilsolfina sarebbe di circa 21,5 (formula n), di circa 14 (formula n^2). Ma di ciò diremo più estesamente in altra pubblicazione. Le osservazioni ottiche furono fatte seguendo il metodo già indicato da uno di noi in altra memoria (1), adoperando lo stesso spettrometro ed esperimentando sempre esattamente alla temperatura di 20°. L'alcool da noi adoperato aveva le seguenti costanti:

$$d_4^{20} = 0{,}79109\,;\ \mu_\alpha = 1{,}35992\,.$$

Nella piccola tabella qui annessa sono riuniti i risultati dei nostri studi sulle soluzioni aventi uguale percentuale di miscuglio e di composto.

(1) T. Costa. " Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature „. Atti della R. Accademia dei Lincei. Anno 1889. Gazzetta chimica t. XIX, pag. 478. Anno 1889.

Natura della soluz.	Concentraz. (percent.)	Peso specifico	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$ (soluzione)	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$ (sostanza disciolta)	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{\left(\mu^2_{H\alpha}+2\right)d}$ (soluzione)	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{\left(\mu^2_{H\alpha}+2\right)d}$ (sost. disciolta)	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$ (soluzione)
Ioduro di trietilsolfina	6, 2329	0,81789	1,36906	1,37581	1,37964	0,45124	0, 3887	0, 27592	0,2368	0, 00129
Miscuglio equimolecolare di solfuro e ioduro di etile	6, 2329	0,81076	1,36424	1,37054	1,37419	0,44926	0, 3569	0, 27508	0,2235	0, 00123
DIFFERENZE		0,00713	0,00482	0,00527	0,00545	0,00198	0, 0318	0, 00084	0,0133	0, 00006
Ioduro di trietilsolfina	4, 7004	0,81133	1,36702	1,37352	1,37773	0,45237	0,3909	0, 27677	0, 2414	0, 00132
Miscuglio equimolecolare, di solfuro e ioduro di etile.	4, 7004	0.80529	1,36325	1,36954	1,37299	0,45107	0,3634	0, 27628	0, 2308	0, 00121
DIFFERENZE		0,00604	0,00377	0,00398	0,00474	0,00130	0,0275	0, 00049	0,0106	0, 00011

Abbiamo anche confrontato soluzioni contenenti lo stesso peso di sostanza disciolta in 100 cc.: anche facendo in tal modo il confronto la soluzione del joduro di trietilsolfina ha indice di rifrazione superiore a quello della corrispondente soluzione del miscuglio equimolecolare: ciò risulta dal seguonte quadro: i dati si riferiscono soltanto alle soluzioni:

Sostanza disciolta in 100 cc.		d_4^{20}	$\mu_{H\alpha}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{\mu_{H\alpha}^2+2}\,\frac{1}{d}$
Joduro di trietilsolfina	5,0585	0,81761	1,36857	0,45079	0,27568
Miscuglio equimolecolare di joduro e solfuro di etile.	5,0585	0,81076	1,36424	0,44926	0,27509

Non ci può essere quindi dubbio: il joduro di trietilsolfina ha densità, indice di rifrazione, potere rifrangente assai più elevati di quelli che corrispondono al miscuglio equimolecolare dei suoi componenti. Per conseguenza nel joduro di trietilsolfina lo zolfo ha una rifrazione atomica molto più alta di quella che ha nel solfuro di etile e in generale nei solfuri organici.

Ci limitiamo a richiamare l'attenzione di coloro che si occupano della rifrazione dei composti organici sopra questo caso singolare e non prevedibile, tenuto conto della natura prevalentemente additiva che possiede il potere rifrangente. Si sarebbe quasi indotti a credere che questo aumento nella rifrazione atomica dello zolfo potesse dipendere dal fatto che il joduro di trietilsolfina appartiene al tipo S^{IV}, mentre i solfuri organici appartengono a quello S''. " Questa ipotesi però non troverebbe conferma nel comportamento ottico dei composti ossigenati dello zolfo.

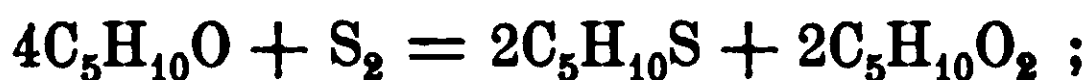
Roma. Istituto chimico. Luglio 1890.

Azione dello zolfo sulle aldeidi (1); IV. comunicazione

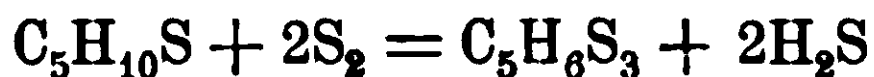
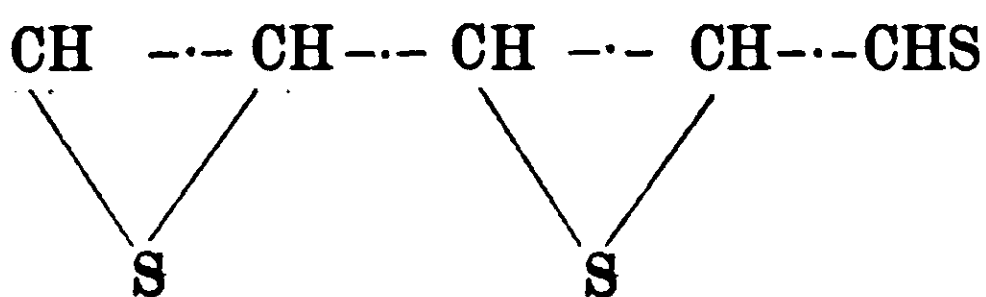
di G. A. BARBAGLIA e A. MARQUARDT.

(*Giunta il 10 ottobre 1890*).

Egli è noto come lo zolfo reagisca sull'aldeide valerica quando i due corpi vengono scaldati in tubi di vetro chiusi e ad una temperatura non inferiore ai 150° C. e agisca prima trasformando questa, parte in aldeide solfovaleriva e parte in acido valerico conformente alla reazione:

$$4C_5H_{10}O + S_2 = 2C_5H_{10}S + 2C_5H_{10}O_2 \ ;$$

gli è questa la *prima fase* della reazione che sarebbe caratterizzata dalla mancanza di sviluppo di gas solfido idrico (2).

Egli è noto eziandio come, spingendo la temperatura fino verso i 220° C., se lo zolfo trovasi in quantità sufficiente, la reazione non s'arresta alla formazione della monosolfoaldeide valerica; altra parte di solfo reagisce sopra questa spostandone un atomo di idrogeno sia del metilo che dei tre meteni per trasformarla in trisolfoaldeide sviluppando in pari tempo del gas solfido idrico in conformità della equazione:

$$C_5H_{10}S + 2S_2 = C_5H_6S_3 + 2H_2S$$

per conseguenza diedesi a codesta aldeide la formola a struttura:

La *seconda fase* della reazione, in cui dovrebbesi formare anche la disolfoaldeide, è annunziata quindi dalla produzione del gas idrogeno solforato (3).

(1) Di codesto lavoro venne fatta breve comunicazione alla Società Toscana di Scienze Naturali nella tornata del dì 6 luglio 1890.

(2) Atti della Società Toscana di Scienze Naturali sedente in Pisa. Adunanza del dì 4 luglio 1880—Berichte d. Deut. ch. Gesellechaft XIV, 2574, (1880). — Gazzetta chimica italiana. Prima comunicazione XI, 95, (1881).

(3) Atti della Società Toscana di S. N. Adunanza del dì 6 luglio 1884. — Berichte d. Deut. ch. Gesellschaft XVII, 2564, (1884)— Gazzetta chimica italiana — Seconda comunicazione XVI 426, (1886).

In modo analogo si comportano e l' aldeide propionica (1) e l'aldeide isobutirrica semplice altrimenti appellata monomolecolare, per distinguerla dalla trimolecolare o aldeide paraisobutirrica la quale, dotata com' è di grande indifferenza chimica, non reagisce punto collo zolfo, che a questa sola condizione, di dissociarsi prima in monomolecolare, lo che avviene già verso i 140^0 (2).

Codesta reazione, (1^a fase) da uno di noi dimostrata, venne dallo stesso affermata d'indole generale per tutte le aldeidi semplici o monomolecolari della serie grassa, quindi caratteristica e differenziale delle medesime aldeidi dagli acetoni, corpi i quali trattati nell'istesso modo, non reagiscono punto. Per la qual cosa potrebbesi esprimere colla seguente equazione generale:

$$4C_n H_{2n+1}CHO + S_2 = 2C_n H_{2n+1}CHS + 2C_n H_{2n+1}COOH$$

Lo stesso avrebbe volentieri continuato il suo lavoro esperimontando con altre aldeidi dalla serie grassa e con aldeidi d'altra serie se la sua malferma salute gliel' avesse permesso, tanto più che si tratta e di reazioni e di corpi importanti. Egli credette invece più prudente di affidarne la continuazione all' assistente di lui il Dott. Gazzarrini proponendogli di esperimentare l' azione dello zolfo dapprima sopra l'aldeide acetica e poscia sopra aldeidi d'altra serie come l'acrilica, la benzoica e la salicilica per vedere se o meno o fin dove le reazioni infino allora eseguite venissero confermate.

In riguardo all' aldeide acetica non gli fu possibile di venire a decisiva conclusione in causa di ciò che non v' ha tubo di vetro che possa resistere alla forza espansiva dei gas e vapori che si produce alla temperatura a cui la reazione avviene. Diciamo che la reazione avviene congetturandolo all' odore di ova fracide che l'aria prende in seguito ad ogni detonazione e che è ben differente da quello del solfido idrico.

Quanto all'aldeide benzoica il Dott. Gazzarrini sarebbe pervenuto

(1) Atti della Società Toscana di S. N. Adunanza del dì 15 nov. 1885.

(2) Atti della Società Toscana di S. N. Adunanza del dì 4 luglio 1886. — Gazzetta chimica italiana terza comunicazione XVI, 430, (1886). — Atti della S. T. di S. N. adunanza del dì 15 gennaio 1888. — Gazzetta chimica italiana XVIII, (1888).

a risultati positivi, avendo egli dimostrato che la reazione fra i due corpi avviene, purchè vengano riscaldati al disopra di 180°, che un composto solforato decisamente si forma, producendosi in pari tempo copiosa quantità di acido benzoico; ma quale sia la natura del primo corpo e quale il meccanismo della reazione non ebbe tempo di dimostrarlo essendochè, per ragioni di carriera, dovette abbandonare il Laboratorio di Pisa per recarsi in quello municipale di Roma, ove l'attendevano lavori di ben altra natura e per lui di ben maggiore importanza.

Del resto i risultati a cui egli era pervenuto ritenevamo, siccome ancora in oggi riteniamo, di una certa importanza; ed in questa nostra convinzione era dover nostro principalmente nell' interesse di lui, di farne soggetto di breve comunicazione alla Società Toscana di Scienze Naturali sedente in Pisa e la facemmo nella tornata del dì 15 gennajo 1888 lontani da ogni sospetto di recare al Dott. Gazzarrini il benchè minimo dispiacere (1).

Dolenti del rifiuto di lui che, secondo noi, poteva essere fatto in termini più garbati, segnatamente se si consideri che egli annuì alla pubblicazione avendoci persino spedito da Roma i suoi appunti che ancora conserviamo per ogni diceria in contrario, nè sapendo persuaderci che il lavoro rifiutatoci fosse davvero senza importanza, lo riprendemmo in esame rifacendo nuove esperienze, le quali, per verità, ci avrebbero condotte a nuovi risultati, a risultati veramente inattesi e di molto interesse, in quanto il meccanismo della reazione sarebbe ora chiaramente spiegato.

Avendo prima esperimentato coll' aldeide acrilica dichiariamo che essa ci condusse a risultati molto incerti, in vista di ciò che nelle condizioni in cui devesi operare l' aldeide resinifica con estrema facilità di guisa che acquista grande indifferenza chimica. Ragioni, per cui rivolgemmo senz' altro il nostro studio alle aldeidi della serie aromatica e principalmente alla benzoica.

E prima di ogni cosa diremo che per le nostre esperienze ci siamo serviti dell' aldeide benzoica della fabbrica Kahlbaum di Berlino che trovammo eccellente, trattandola però prima col bisolfito di sodio ed operando in seguito nei modi ordinariamente seguiti per riaverla allo stato di libertà.

(1) Processo verbale della Società Toscana di S. N. Adunanza 15 gennaio 1888.—Gazzetta chimica italiana XVIII, 90-185, (1888).

Il riscaldamento in tubi chiusi venne fatto alla temperatura di circa 180° e per ore 36 sopra mescolanze di 30 gr. d' aldeide e 10 gr. di solfo interrompendolo di 12 in 12 ore. La massa, finisce per diventare intieramente solida. A completo raffreddamento è di colore giallo-rosso e d'aspetto come marezzato, scorgendosi in essa due forme cristalline: distinto foglietto bianche micacee splendenti e prismi lunghi rettangolari molto appianati bianchi e splendenti del pari. Aprendo il tubo alla lampada, dalla punta affilata esce pochissimo gas di odore di ova fracide e capace di annerire prontamente la cartolina reattiva di acetato di piombo. Il solfido idrico essendo in piccola quantità deve essere riguardato come prodotto secondario od accidentale.

Il prodotto della reazione venne sciolto in etere assoluto; quello che rimase insolubile consta pressochè completamente di zolfo ed è di Gr. 9 all' incirca, quantità questa la quale per esaere così rilevante ci fece da principio mettere in dubbio la sua azione, che cioè alla reazione non avesse preso parte vuoi materialmente, vuoi per semplice presenza. Rivolgemmo la nostra attenzione al soluto etereo che era di colore rosso, e poichè di reazione fortemente acida ci fece pensare subito all' acido benzoico. Per ciò venne agitato ripetutamente con soluzione acquosa, satura di carbouato di sodio, la quale poscia, separata dalla eterea, quindi resa acida con acido cloridrico, diede un abbondante precipitato cristallino avente tutti caratteri sia fisici che chimici dell' acido benzoico.

Il soluto etereo, per tal modo ridotto di reazione neutra, venne dapprima distillato per averne parte del solvente, e durante tale operazione incominciò a intorbidare; diede poscia un abbondante precipitato, che dovemmo filtrare e, mentre mettemmo da parte i cristalli raccolti, evaporammo il liquido a secchezza. Rimase un residuo giallo-rossiccio confusamente cristallizzato, il quale trattato con alcool assoluto e bollente si sciolse per la massima parte ed il soluto filtrato, mano mano che andava raffreddando abbandonò in gran copia magnifici cristalli micacei d' aspetto eguali a quelli precedentemente estratti dalla soluzione eterea che purificaronsi del pari ricristallizzandoli nell' alcool assoluto. Essi presentansi sotto la forma di magnifiche foglietto bianche splendenti e sono fusibili a 121-122°. Comecchè simili all'acido benzoico nei caratteri

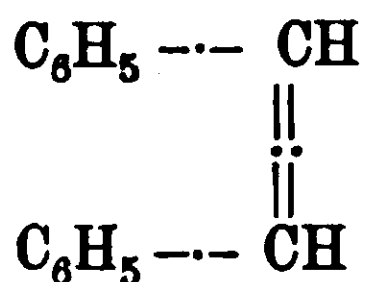
esteriori, quantunque fondessero pressochè all'istessa temperatura pur tuttavia per acido benzoico non potevano essere riguardati, perchè neutri ai reattivi colorati ed incapaci quindi di salificare colle basi.

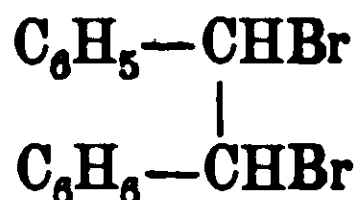
Allo scopo di identificarli vennero sottoposti all'analisi elementare. Ora:

0,2193 gr. fornirono 0,1306 gr. di H_2O e 0,7501 gr. di CO_2;
0,2021 „ „ 0,1185 „ „ 0,6923 „ „
d'onde il rapporto centesimale:

	teorico	sperimentale	
C_{14}	93,33	93,39	93,42
H_{12}	6,67	6,61	6,51
	100,00		

Trattasi adunque di un semplice idrocarburo il quale venne riconosciuto per *stilbene* altrimenti appellato *toluilene*, *difeniletilideno* avente come ognun sa, la formola a struttura:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \\ \qquad\quad \Vert \\ C_6H_5 - CH \end{array}$$

Che realmente si tratti di stilbene lo si è dimostrato preparandone il *dibromostilbene* col far reagire il bromo sull'idrocarburo in soluzione eterea mantenuta a zero gradi. Nel qual caso formaronsi piccoli aghi setacei bianchi fusibili a 230°, poco solubili nell'alcool freddo, solubilissimi per converso nell'etere e nei quali s'è trovato il bromo appunto nella proporzione del 47 % cifra questa molto vicina a 47,06, quantità teorica di bromo che si contiene in 100 parti di *dibromostilbene*, la cui composizione è espressa dalla formola:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHBr \\ \qquad\quad | \\ C_6H_6-CHBr \end{array}$$

I corpi fin qui dimostrati come prodotti della reazione sono l'acido benzoico e lo stilbene. Ora si domanda per qnale via l'aldeide ha potuto trasformarsi in questi due corpi? qual è il movente, la causa efficiente di una tale trasformazione?

Visto e dimostrato da noi i primi, che l'aldeide benzoica da sola col semplice calore, scaldata cioè in tubi chiusi anche a temperatura superiore ai 200^0 è stabile, punto non scindosi e quanto meno dissociasi in modo da dare origine nè ad acido benzoico nè a stilbene, bisogna convenire che lo zolfo vi abbia esercitato qualche influenza; e se dobbiamo dare peso al fatto che lo zolfo a reazione finita si trova ancora libero nella quasi totalità, saremmo tentati di ammettere che esso vi abbia esercitato una azione di pura e *semplice presenza* che vi abbia agito, per usare dell' antica espressione berzeliana (in cui nascondesi tutta intera la nostra ignoranza) per *affinità catalitica o di contatto,* appellata dal Liebig, con frase non meno enigmatica, *movimento comunicato.*

Nel fatto però, se noi osserviamo attentamente i fenomeni che si rendono palesi durante la reazione, se noi consideriamo le circostanze di fatto inerenti alla produzione dei due corpi, e il colore rosso che assume il liquido nelle prime dodici ore di riscaldamento, e l'odore forte di composto solforato, al tutto diverso da quello del solfido idrico, odore che si sente forte fiutando il prodotto della reazione assai prima che questa volga al suo termine, non che lo scolorirsi dei corpi reagenti col progredire della reazione, la diminuzione graduale e parziale dello zolfo susseguita da un aumento graduale e quasi totale del medesimo, tutto ciò c'induce a credere che la sua azione sia decisamente materiale, che lo zolfo materialmente, e non per semplice affinità catalitica entri a far parte della reazione, trasformando probabilmente l'aldeide in solfoaldeide; diciamo probabilmente perchè vera e propria solfoaldeide, pura solfoaldeide benzoica e come tale dimostrata dall'analisi elementare, per verità non siamo ancora riusciti di ottenere.

La nostra, per altro, non è una semplice congettura, inquantochè vero e proprio composto solforato estraemmo dallo zolfo (già esaurito coll'etere) trattandolo e col benzolo e col cloroformio, quindi sciogliendo il residuo lasciato dai due soluti evaporati a secchezza nell' alcool assoluto bollente, il quale raffreddandosi ne diede sotto forma di piccoli cristalli aghiformi debolmente colorati in giallo. Meno impuri di questi si poterono ottenere aggiungendo al soluto sia benzolico che cloroformico ridotti al maggiore stato

di concentrazione un volume eguale di alcool assoluto e freddo, nel qual caso il composto solforato precipita subito in piccolissimi aghi quasi completamente insolubili sia nell' alcool che nell' etere freddi. Vero e proprio composto solforato s' ottenne eziandio dal residuo della evaporazione del soluto etereo trattandolo con poco alcool assoluto e bollente che scioglie lo stilbene lasciando indietro la quasi totalità di un corpo il quale si presenta in begli aghi setacei bianchi stabili e all'aria e alla luce, fusibili a 164-167°, quasi insolubili e nell'alcool e nell' etere, solubilissimi per lo contrario sia nel cloroformio che nel benzolo; in breve codesto corpo avrebbe tutti caratteri della γ-tiobenzoaldeide descritta l' anno scorso da E. Baumann e E. Fromm ed ottenuta per azione diretta del solfido idrico sull' aldeide benzoica (1). Se non che dobbiamo confessare che, in quanto ai risultati dell'analisi elementare, mentre concordano quelli di una stessa preparazione, sconcordano invece quelli di preparazioni diverse. Per lo chè è giocoforza di concludere essere i prodotti da noi analizzati tutti più o meno impuri.

L'aldeide tiobenzoica come primo prodotto della reazione devesi ammettere e nella nostra asserzione crediamo ci sia qualche cosa di più di una semplice congettura chiamando in appoggio il Klinger (2) il quale accennò alla decomposizione ignea della sua tioaldeide amorfa ottenuta da lui il primo per azione del solfido idrico sull'aldeide benzoica ed appoggiandoci eziandio alle parole dei signori Baumann e Fromm più sopra ricordati, i quali nel loro lavoro, inserito nei Berichte della Società chimica di Berlino, dichiararono che: „ *die Krystalle schmelzen bei 166-167° und Zersetzen sich bei höherer Temperatur.* „ Ora nel caso nostro ammesso che l'aldeide γ-tiobenzoica realmente si formi, possiamo anzi dobbiamo ammettere che mano mano si forma si decomponga, dissociandosi in solfo e stilbene, inquantochè i tubi vennero sempre mantenuti ad una temperatura non inferiore ai 180° C. Ed ammettendolo spiegherebbesi facilmente e la quantità rilevante di solfo superstite alla reazione, che, come vedemmo, è di 9 gr. all' incirca, nove decimi della quantità totale messa a reagire, e

(1) Berichte d. Deut. ch. Gesellschaft XXII, 2600, (1889).
(2) Berichte d. Deut. ch. Gesellschaft IX, 1895, (1876).—Ibid. X, 1878, (1877).

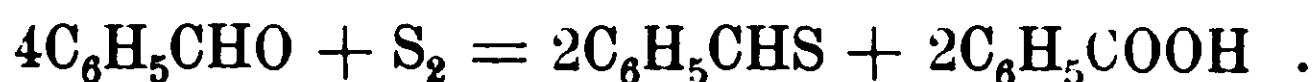
la quantità di composto solforato, che è sempre piccolissima confrontata con quella dei due corpi principali della reazione che sono, come vedemmo, l'acido benzoico e lo stilbene.

Ora se è vero che lo zolfo nella reazione interviene materialmente per trasformare l'aldeide in tioaldeide, se è proprio vero che da questa lo zolfo riesce allo stato di libertà per reagire poscia sopra una nuova quantità d'aldeide, piccole quantità di solfo dovrebbero bastare per trasformare in acido benzoico e stilbene quantità colossali di aldeide. Orbene, l'esperimento avrebbe pienamente confermate le nostre previsioni. In fatti, avendo scaldato in tubi chiusi dapprima 30 gr. di aldeide con 2 gr. di zolfo (quantità questa insufficiente a trasformare la prima tutta in tioaldeide) già dopo 12 ore di riscaldamento appariscenti erano i cristalli di acido benzoico e stilbene ed in capo a 36 ore la reazione potevasi ritenere pressochè ultimata in vista di ciò che la massa s'era fatta completamente solida e, da rossa che era, già dopo 24 ore di riscaldamento, era divenuta di colore giallo paglierino-sporco. Nè basta! Si ripetè l'esperimento con un grammo di solfo collo stesso risultato e la reazione potevasi ritenere ultimata in capo a 40 ore di riscaldamento. Che più! Anche scaldando 25 gr. di aldeide con 0,25 gr. di solfo (i due corpi cioè nella proporzione dell'uno per cento) il risultato fu de' più sodisfacenti, inquantochè la trasformazione della aldeide avverne ancora, sebbene in un tempo ancora molto maggiore, come nel caso precedente.

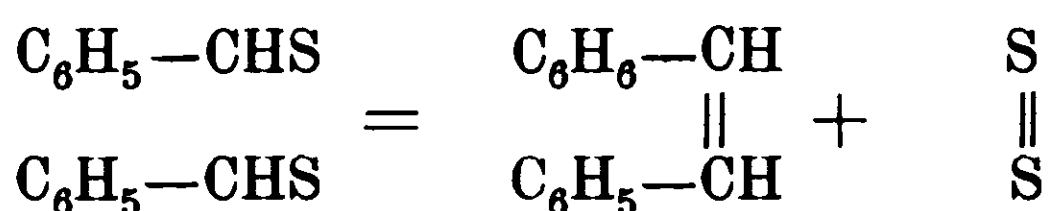
Si noti che in tutti codesti esperimenti, accanto ai tubi contenenti aldeide e solfo si tenne a permanenza un tubo contenente solo aldeide, una parte cioè della stessa aldeide messa a reagire negli altri tubi, la quale, da un po' d'ingiallimento in fuori, non subì cambiamento chimico veruno. Di maniera che ora siamo autorizzati ad escludere che la reazione possa essere determinata dal semplice calore.

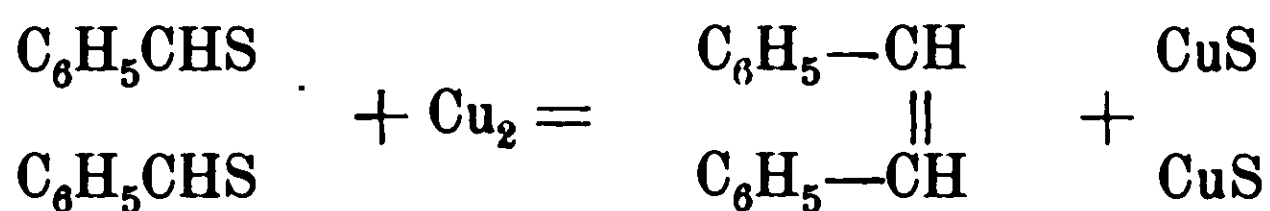
Dal fin qui detto risulta chiaramente dimostrato che lo zolfo è causa efficiente della trasformazione dell'aldeide, e che il medesimo corpo v'interviene materialmente agendo dapprima per via chimica, per dare origine ad un suo composto solforato e poscia per via fisica (dissociazione) riescendo dalla combinazione per reagire di nuovo e nell'istesso modo sopra nuova quantità di aldeide.

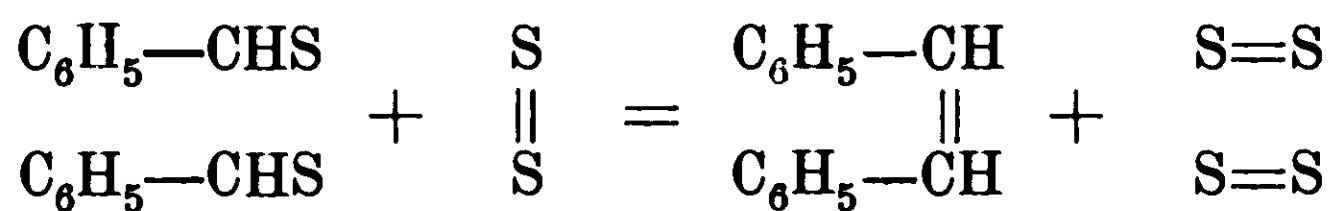
Concludendo la trasformazione dell' aldeide benzoica in stilbene avverrebbe in due tempi distinti. Nel primo l' aldeide si trasformerebbe in tioaldeide ed acido benzoico in conformità della equazione :

$$4C_6H_5CHO + S_2 = 2C_6H_5CHS + 2C_6H_5COOH \quad .$$

E in tal caso la reazione generale più sopra recata per le aldeidi della serie grassa potrebbe già fin d' ora comprendere anche le aldeidi della serie aromatica.

Nel secondo tempo l'aldeide tiobenzoica dissocerebbesi in solfo e stilbene come risulta dalla equazione :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHS \\ C_6H_5-CHS \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_6-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{array} + \begin{array}{c} S \\ \| \\ S \end{array}$$

E poichè il Klinger (1) ottenne lo stilbene commisto ad altri corpi dalla tioaldeide amorfa facendovi agire a caldo rame in istato di molta suddivisione :

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHS \\ C_6H_5CHS \end{array} + Cu_2 = \begin{array}{r} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{array} + \begin{array}{c} CuS \\ CuS \end{array}$$

Ora non potrebbe nel caso nostro lo zolfo agire nel modo analogo al rame ? Nel caso affermativo la seconda fase della reazione non sarebbe più un semplice fenomeno di dissociazione fisica ma una vera e propria reazione chimica di doppia decomposizione determinata dallo zolfo

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHS \\ C_6H_5-CHS \end{array} + \begin{array}{c} S \\ \| \\ S \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{array} + \begin{array}{c} S=S \\ S=S \end{array}$$

Quello che a noi ora maggiormente importa di fermare l'attenzione si è, che la preparazione dello stilbene col nostro processo, seguendo la nostra reazione, riesce incomparabilmente più semplice, più facile e più economica che non seguendo gli altri processi in uso.

(1) Berichte. Memoria più sopra citata.

Durante l'aziono dello zolfo sull'aldeide benzoica altre reazioni avvengono, indubbiamente reazioni d'altra natura, con produzione d'altri idrocarburi e probabilmente di fenantrene per dissociazione ignea dello stesso stilbene con isviluppo di idrogeno (1) (lo che spiegherebbe molto acconciamente l'origine del solfido idrico) devono avvenire di certo, ma del loro studio non ci siamo occupati, convinti come siamo essere tutte di natura secondaria. Per altro, anche facendone astrazione, crediamo che il nostro lavoro non sia per anco ultimato, che anzi lo riteniamo per dir così monco e rimarrà secondo noi sempre tale, fintantochè non saremo riusciti ad ottenere la nostra tialdeide benzoica allo stato di chimica purezza per scaldarla poscia in tubi chiusi e vedere se realmente da sola scindesi col semplice calore in solfo e stilbene o se vi è necessario ancora e sempre l'intervento dello zolfo. Epperò, lo riprenderemo più tardi, quando più lena e maggiore coraggio avremo riacquistato, stanchi ed avviliti come siamo ora di trattare corpi così antipatici all'odore e così nocivi e pericolosi per l'azione fisiologica come sono le solfoaldeidi in generale ed in modo più segnalato liquidi, aventi ad un tempo, anche alla temperatura ordinaria molta tensione di vapore.

Pisa. Dall'Istituto di chimica medica, farmaceutica e tossicologia della R. Università. Settembre 1890.

Prime notizie sopra i principii immediati della scorza di Gonolobus Condurango;

di GIACOMO CARRARA.

(*Giunta il 10 ottobre 1890*).

La scorza di Gonolobus Condurango (2) Triana della famiglia delle Asclepiadee proviene dal Chilì, dal Perù, dal Guatemala,

(1) Chemisches Centralblatt, 3ª Folge, 514, (1874).

(2) Secondo il Console Nord-Americano di Guayaquil, Condurango è nome che proviene di *Condur* Aquila-Avvoltoio e *Sango*-vite, perchè questa pianta attortigliandosi a guisa di tralcio di vite ai più alti alberi ne raggiunge la cima (Archiv. der Pharmacie an. 53, pag. 78).

dall'Equatore, ecc. Si usa in medicina contro la sifilide, il carcinoma; ma adesso più specialmente come stomatico.

Le conoscenze chimiche su quanto riguarda i principii immediati di detta scorsa sono molto vaghe.

Antisoll (1) nel 1871 non vi rinvenne nè alcaloide nè olio etereo, ma il 12 $^0/_0$ di cenere.

Vulpius (2) nel 1872 confermò il 12 $^0/_0$ di cenere, vi rinvenne tracce di manganese e accennò all'esistenza di una sostanza amara.

F. A. Flückiger " Pharmakognosie des Pflanzenreiches (3) „ conferma l'esistenza di questa sostanza amara ed accenna ad un alcaloide, che egli ebbe fin dal 1882, aggiunge che li ebbe entrambi amorfi ed in piccolissime quantità, non ne dà però la composizione.

Nel 1885 Tanret (4) dall'Asclepias Vincetoxicum isolò due glucosidi col seguente processo. Fa una digestione a freddo con leggero latte di calce (10 per 1000) e liscivia con acqua fredda; satura il liquido acquoso con cloruro sodico e precipita così i glucosidi. Li raccoglie, li lava con acqua salata, li asciuga e li ridiscioglie in cloroformio.

Scolora poi la soluzione con carbone animale, ed evapora il cloroformio. Il residuo lo scioglie in alcool e lo addiziona di etere fino a precipitazione; indi aggiunge acqua fino a che si separano i due strati, agita e poi lascia riposare. Ottiene così nei due liquidi i due glucosidi che egli chiamò *Vincetoxina solubile nell'acqua* e *Vincetoxina insolubile.*

Ad entrambe dà la formola $C_{16}H_{12}O_6$. Di queste sostanze la prima si scompone a 130^0 senza fondere, l'altra fonde a 59^0.

In seguito alla pubblicazione del lavoro di Tanret, Vulpius nel 1885 (5) ritornò sul lavoro fatto nel 1872 perchè aveva osservato che la soluzione acquosa fredda di Condurango si intorbida per il riscaldamento come quella di Asclepias Vincetoxicum; e ripetendo precisamente il processo di Tanret ottenne due glucosidi; senza però farne l'analisi nè determinare il punto di fusione.

(1) American. Journal of Pharm. 1871-289.

(2) Iahrb. der Pharm. 1872, maggio-giugno.

(3) Flückiger Pharmakognosie des Pflanzenreiches 1883-555.

(4) Journal de Pharmacie et Chimie An. 6° serie V, Tom. XI, pag. 210.

(5) Archiv. der Pharmacie 64°, 299.

Constatò solo alcuni caratteri che trovò coincidenti con quelli delle Vincetoxine: e cioè il rapprendersi per riscaldamento, il disciogliersi del glucoside insolubile nell' acqua allorchè si trova in presenza di quello solubile, il ridurre il liquido di Fehling dopo qualche ora di ebollizione con acido solforico all' 1 $^0/_0$, la precipitazione della soluzione acquosa in presenza di acidi minerali con ioduro di mercurio e potassio ovvero con ioduro di potassio iodurato.

E dopo ciò espresse il dubbio che possano essere identici ai glucosidi del Tanret, molto più che provengono da piante della stessa famiglia delle Asclepiadee; però, soggiunge, solo l' analisi elementare potrà dire qualcosa in proposito.

In commercio col nome di Condurangina veniva messa una sostanza che il Vulpius (1) stesso non sa se sia o no un miscuglio de' suoi glucosidi, ma nella quale afferma l'esistenza di tracce di un alcaloide, e soggiunge che pare che a questa condurangina il giudizio medico si sia già pronunciato contrario.

Per completare la storia del Condurango aggiungerò che R. Kobert (2) dice esistere nel Condurango due o tre glucosidi ed una resina che agiscono tutti nello stesso modo. Afferma che la Condurangina di Vulpius non è una sostanza unica e che possiede un' azione venefica sul sistema nervoso centrale. In piccole dosi produce nei movimenti degli animali atassia che ha una grande somiglianza con quella cho si riscontra nella tabe dorsale. La dose letale nei carnivori ò gr. 0,02 per Kilogr. di peso di corpo e negli erbivori è tre volte maggiore. Indi soggiunge non essere ancora assodato se la condurangina abbia azione specifica sul carcinoma.

Questo lo stato attuale di conoscenze chimiche e fisiologiche intorno alla scorza del Condurango, e da esse si vede che se qualche cosa s' incomincia a sapere intorno all' azione fisiologica, i seguito ai lavori del Kobert, quasi nulla di certo si sa intorno alla natura chimica dei principii immediati. Appunto partendo d questo concetto ho intrapreso queste ricerche, delle quali oggi d

(1) Ib. ib.

(2) Pharmaceutiache Centralhalle XXX, pag. 340 (dalla Pharmaceutisch Zeitung 1889-113).

solo una notizia preliminare per prender data riservandomi di ritornarvi in seguito.

La scorza di Condurango sulla quale io feci lo studio è del Condurango Mataperro sceltissimo, proviene dalla casa T. Schuchardt di Görlitz.

La scorza venne grossolanamente polverizzata poi, spossata in apparecchio a ricadere coll'alcool a 95 %. Nella soluzione alcoolica fredda restava una notevole porzione indisciolta.

Separai per filtrazione le due porzioni ed ebbi così (A) porzione insolubile ridotta ad una poltiglia verdastra e (B) soluzione alcoolica fredda colorata in bruno-giallastro.

La porzione (A) venne prima lavata con alcool freddo, in seguito con etere il quale disciolse completamente una parte peciosa verde (a) e lasciò insolubile una polvere giallastra (b).

Dopo ripetuti saggi fatti allo scopo di purificare la sostanza (b) mi convinsi che il miglior modo di ottenerla in istato analizzabile era quello di lasciarla deporre dalla soluzione alcoolica bollente e lavarla ripetute volte con alcole e con etere. Questo fu dunque il processo seguito e parecchie volte ripetuto onde essere sicuro della purezza del prodotto.

All' analisi, dopo d' averla asciugata nel vuoto, fornì i risultati seguenti:

I. gr. 0,273 di sost. diedero gr. 0,740 di CO_2 e gr. 0,285 di H_2O;
II. gr. 0,208 di sost. diedero gr. 0,5622 di CO_2 e gr. 0,2145 di H_2O.

Cioè per cento:

	I.	II.	calcolato per $C_{40}H_{74}O_6$
C	73,92	73,71	73,83
H	11,59	11,45	11,38

Ricorro a questa formola così complessa, perchè un derivato monobenzoilico, come dirò, ha una composizione che s' accorda con essa.

Questa sostanza non contiene azoto, è insolubile in etere e in etere di petrolio, poco solubile in alcool freddo e si scioglie molto bene nell' alcool bollente, e nel cloroformio; è pochissimo solubile in acqua e la sua soluzione acquosa fredda non si intorbida per riscaldamento, e non precipita in soluzione acidulata cloridrica

con ioduro di mercurio e potassio nè con ioduro di potassio iodurato.

Fonde a 112^0 e molto meglio per un brusco riscaldamento, anzichè per lenta elevazione di temperatura, nel qual caso il punto di fusione è anche di parecchi gradi più elevato.

Bollita per cinque ore con acido solforico diluito al 2 per 100, mostra la soluzione acquosa una marcata riduzione del liquido di Fehling.

È evidentemente un glucoside. Dopo l'ebollizione con acido solforico diluito lascia indisciolta una massa bruno-rossastra che è l'altro prodotto di scissione.

Il liquido acquoso acido, dopo essere stato privato dell'acido solforico per mezzo del CO_3Pb venne portato a secco e ripreso con alcool assoluto onde asportare il glucosio formatosi. Scacciato l'alcool e ripreso con acqua venne trattato con soluzione acetica di fenilidrazina con che ebbi un precipitato giallastro.

La piccola quantità di glucosio avuta non mi permise di esaminare con esattezza se avesse azione sulla luce polarizzata.

Questo glucoside dunque sarebbe diverso da quelli avuti da Vulpius, i quali si sciogievano bene in alcool freddo e uno di essi precipitava per aggiunta di etere. Di più le loro soluzioni acquose si intorbidavano per riscaldamento e precipitavano con l'ioduro di mercurio e potassio in soluzione cloridrica. Sarebbe anche diverso da quello di Tanret oltre che per i fatti sopra accennati per la proporzione di carbonio e di idrogeno e per il punto di fusione.

Sopra questo glucoside feci agire il cloruro di benzoile (per grammi 2,00 grammi 3,5 di cloruro) scaldai a b. m. cessato lo sviluppo di acido cloridrico, e dopo raffreddamento aggiunsi acqua e soluzione di carbonato ammonico fino a netta reazione alcalina e ripetei questo trattamento fino a che il liquido alcalino non si intorbidò più con acido cloridrico.

Rimase indisciolta una polvere rosso-bruna, la quale venne sciolta nel cloroformio, dove vi è solubilissima con colorazione rosso-cupa, indi precipitata con alcool. Il precipitato raccolto e lavato con alcool venne asciugato nel vuoto.

È polvere bruno-rossa, insolubile in alcool, in acqua, e in etere

di petrolio, poco solubile in etere, solubilissima invece nel cloroformio. Annerisce per riscaldamento a 250^0 e fonde scomponendosi sopra i 270^0.

Le soluzioni sì eteree che cloroformiche, anche diluite, imbevono prima e poi rendono ulteriormente impermeabile la carta da filtro in modo che non passa oltre il liquido anche aspirando alla pompa. In questi casi dovetti filtrare per vetro pesto. Viene saponificato dall' idrato di potassio e dalla soluzione alcalina per acidificazione si precipita l'acido benzoico.

All'analisi:

Gr. 0,2275 di sostanza fornirono gr. 0,6215 di CO_2 e gr. 0,208 di H_2O.

Cioè per cento:

		calcolato per $(C_{40}H_{73}O_6C_7H_5O)$
C	74,50	74,80
H	10,58	10,34

La soluzione alcoolica-cloroformica, dalla quale venne precipitato il benzoil-derivato, per evaporazione lasciò una polvere bianca pure insolubile nel carbonato ammonico e fusibile a 72^0. Anche essa per ebollizione con potassa e successiva acidificazione mostra la presenza dell'acido benzoico combinato. Di questa sostanza non potei fare lo studio in causa della piccola quantità.

La porzione (a); costituita da una poltiglia verde attaccaticcia con odore come di cera, poco solubile in alcool freddo e solubile in etere (col qual mezzo si era separato dal glucoside precedente) venne scolorata con carbone animale, in soluzione alcoolico-eterea. Ciò non pertanto il residuo non presentando caratteri di una sostanza unica credetti opportuno di soinderlo nei suoi costituenti per saponificazione. A tal uopo lo sciolsi a caldo in alcool assoluto e dopo parecchie ore di riscaldamento con soluzione alcoolica di idrato di potassio, scacciai in parte l'alcool per distillazione e ripresi la massa con acqua. Dalla soluzione acquosa si separò una sostanza giallastra, spostai tutto il miscuglio alcalino con etere, nel quale si scioglie benissimo la parte insolubile in acqua. L'etere lavato con acqua prima e poi evaporato, diede un residuo giallo-canarino che venne posto nel vuoto sull'acido solforico. La

massa forse per qualche traccia d' etere rimasto si gonfia assai diventando spugnosa e si solidifica. È solubile nell' etere, nell' alcool, nel cloroformio, insolubile in acqua. Le sue soluzioni alcooliche e cloroformiche lasciate evaporare sul portaoggetti e poi osservato al microscopio il residuo, questo si presenta sotto forma di globuli tondeggianti senza aspetto cristallino. Fonde a 52 gradi. Presenta le reazioni della colesterina, e cioè: 1° le sue soluzioni cloroformiche addizionate di acido solforico concentrato si colorano in rosso cupo con dicroismo verdastro nel liquido acido, la soluzione cloroformica poi versata in una capsulina passa rapidamente dal rosso, al violaceo, al verdastro, al giallo; 2° in soluzione satura con anidride acetica a freddo per azione di ac. solforico si ha fugacissima colorazione violacea che diventa poi rossastra e in ultimo d' un verde-azzurrastro persistente; 3° evaporando a secco un po' di sostanza con qualche goccia d'ac. nitrico resta una macchia gialla che diventa rossa con ammoniaca; 4° evaporando un po' di sostanza con acido cloridrico contenente tracce di cloruro ferrico si ha un residuo colorato in violaceo. La reazione con l'acido solforico e il iodio non dà che colorazione rossastra senza violaceo.

All'analisi:

Gr. 0,315 di sost. diedero gr. 0,942 di CO_2 e gr. 0,324 di H_2O;
Gr. 0,2555 di sost. diedero gr. 0,765 di CO_2 e gr. 0,267 di H_2O.

Cioè per cento:

	I.	II.	calcolato per $C_{30}H_{50}O_2$
C	81,55	81,33	81,47
H	11,42	11,56	11,30

Questa sostanza dunque sarebbe l' alcool della sostanza cerosograssa del condurango; e sebbene presenti le reazioni della colesterina, pure ne differisce notevolmente sia per l'aspetto amorfo, sia per la composizione centesimale, sia per il punto di fusione. Io proporrei di chiamarla *Conduransterina.* È probabile che questa ostanza oltre ad esistere sotto forma di etere con un acido ben noto, come vedremo, e anche con qualche altro che studierò, esista anche allo stato libero nella sostanza ceroso-grassa perchè si

hanno anche direttamente dalla sostanza grassa le reazioni della colesterina.

La soluzione acquoso-alcalina separata per mezzo della potassa dalla conduransterina, dopo essere stata scaldata per scacciare l'etere e filtrata, venne acidificata con HCl. Si separò una sostanza oleosa, che asportata con etere si rapprese dopo l' evaporazione del solvente in una massa cristallina con odore aromatico.

Questa massa sciolta nella minor quantità possibile di alcool venne addizionata di acqua bollente e rapidamente filtrata da una sostanza oleosa giallastra che vi era mescolata (C).

Il liquido opalescente per raffreddamento dopo qualche tempo depose una massa cristallina in laminette rombiche. Questa sostanza fu ottenuta pura per ricristallizzazione dall'etere di petrolio. Aveva odore aromatico e trovai essere acido cinnamico, perchè fondeva a 132°, perchè ossidato con permanganato potassico dava l'aldeide benzoica col suo odore caratteristico, e perchè infine il suo sale d'argento, avuto precipitando la soluzione neutra del sale ammonico con nitrato argentico, corrisponde al cinnamato d' argento. Infatti esso mi fornì:

Ag. 42,44 % mentre pel cinnamato si calcola 42,35 %.

La porzione C oltre a contenere ancora qualche poco di acido cinnamico contiene altro acido che mi propongo di studiare. Essa inoltre per distillazione al vapor d'acqua in soluzione alcalina per carbonato sodico fornisce poche gocce di una sostanza liquida con odore di idrocarburo.

La porzione (B) (soluzione alcoolica fredda primitiva) venne evaporata a secco e ripresa con acqua, filtrata per un leggero intorbidamento formatosi, indi alcalinizzata con carbonato ammonico con che si separò una sostanza bruna insolubile (α). Il liquido filtrato acidificato con acido cloridrico precipitò un acido rossastro (β).

Su queste ultime sostanze dove probabilmente dovrebbero trovarsi e l'alcaloide di Flükiger e i glucosidi di Vulpius e la loro sostanza amara mi riserbo di ritornare, e allora esaminerò pure i prodotti di scissione del glucoside e studierò la costituzione della Conduransterina.

RIASSUMENDO DUNQUE DAL CONDURANGO SI HA :

Per trattamento alcoolico a ricadere:

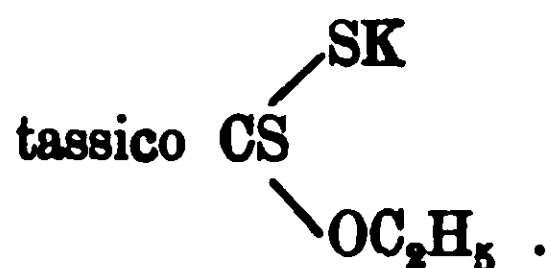
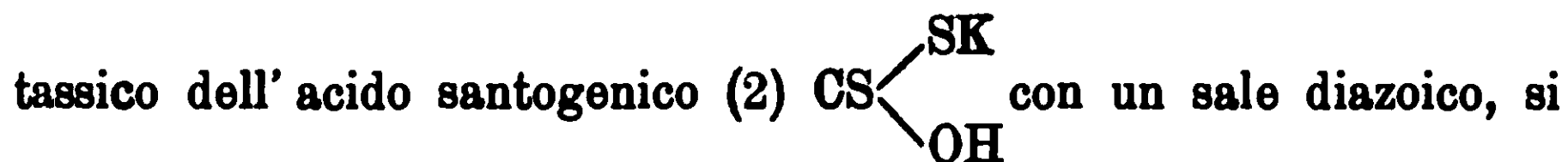
- Porzione insolubile a freddo (A). Per trattamento con etere :
  - Parte insolubile nell'etere (a) — Glucoside
  - Parte solubile (b). Per saponificazione con potassa:
    - Porzione insolubtle in potassa — Conduranstèrina
    - Porzione solubile. Trattamento alcoolico acquoso a caldo sulla sostanza precipitata con acidi dalla soluz. alcalina :
      - Solubile : Acido cinnamico
      - Insolubile (c). Per distillazione al vapor d'acqua:
        - Salificati nel residuo acidi da studiarsi.
        - Idrocarburo volatile al vapor di acqua.
- Soluzione alcoolica fredda (B). Si riduce in soluzione acquosa e per trattamento con carbonato ammonico :
  - Parte insolubile (α)
  - Parte solubile, si acidifica la soluzione con acido cloridrico:
    - Insolubile (β)
    - Solubile (γ)

Dopo questo non mi resta che ringraziare vivamente il mio egregio professore P. Spica, alla cui cortesia debbo se questo lavoro appena iniziato nell' Istituto Tecnico di Bergamo, potè pigliare sviluppo ed avviarsi al compimento e ciò specialmente avendomi egli gentilmente concesso durante le presenti vacanze di lavorare nel suo laboratorio.

Laboratorio di Chimica Farmaceutioa della R. Univerità di Padqva. Sett. 1890.

Sopra una sintesi dei mercaptani aromatici;

Nota preliminare di GIUSEPPE LUSTIG.

Le ricerche fatte ultimamente da R. Leuckart e dai suoi allievi (1) sull'azione dei composti del tipo $\overset{+}{R}S\overset{-}{R}$ sopra alcuni sali dei diazocomposti hanno dimostrato che s' arriva sempre per via indiretta ad ottenere dei tiofenoli, ma fra queste ricerche hanno dato buoni risultati soltanto quelle eseguite col santogenato potassico $CS\begin{cases}SK\\OC_2H_5\end{cases}$.

In seguito a questo fatto mi parve interessante esaminare, se, facendo agire il composto rosso, che si forma, trattando la potassa caustica con solfuro di carbonio, e che si ritiene essere il sale potassico dell' acido santogenico (2) $CS\begin{cases}SK\\OH\end{cases}$ con un sale diazoico, si potessero ottenere i tiofenoli in modo più semplice e più pratico di quello indicato. — L'esperienza di cui dò qui una succinta descrizione, dimostra la verità di questa mia previsione ed indica una via molto semplice per ottenere questa classe importante di corpi aromatici.

La sostanza rossa suddetta si ottiene facilmente, trattando con solfuro di carbonio 14 gr. di potassa caustica ben triturata e riscaldando debolmente per alcuni giorni il miscuglio in un apparecchio a ricadere. La potassa si colora a poco a poco in rosso intenso. Arrivati a questo punto, si decanta il solfuro di carbonio e si discioglie il sale in circa 100 gr. d'acqua; la soluzione si ri-

(1) Journal für praktische Chemie vol. 41, 179.
(2) Rathke. Berl. Ber. vol. XI, 959 ed altri.

scalda a bagno maria fin tanto che le ultime traccio di solfuro di carbonio libero si sono volatilizzate.

A questa soluzione scaldata a 70-75^0, si aggiunge a poco a poco il cloruro di diazobenzolo, che si prepara con 20 gr. d' anilina, 42 gr. d'acido cloridrico al 39,5 $^0/_0$ e 14,8 gr. di nitrito sodico.

Appena i due liquidi sono mescolati, si forma una sostanza gialla che si decompone in un olio con svolgimento d'azoto.

Il composto oleoso separato dal liquido acquoso con ligroina, dopo averlo trattato con acido solforico diluito per neutralizzare l'eccesso di potassa, è un olio giallo-scuro, che ha odore intenso di gomma bruciata, più pesante dell'acqua, solubile nell'acido acetico, alcool, ligroina e nell'etere. Distilla in corrente di vapore acqueo, scomponendosi in parte in tiofenolo. Quest' etere non si discioglie nella potassa, nè negli acidi diluiti, ma si discioglie nell'acido cloridrico conc., si altera all'aria formando un prodotto vischioso. La sua soluzione acetica non dà con acetato di piombo alcun precipitato. Da 20 gr. d'anilina e 14 della sostanza rossa ottenni 27 gr. di quest' etere, il quale si decompone per distillazione in tiofenolo e $(C_6H_5S)_2$, con prevalenza di quest' ultimo. Non avendo potuto in alcun modo purificare questo prodotto per la sua poca stabilità, mi è stato impossibile farne l'analisi; ritengo ch'esso abbia una costituzione corrispondente agli eteri etilsantogenici, considerando il suo modo di formazione e specialmente i suoi prodotti di decomposizione.

Facendo bollire il prodotto oleoso etereo con potassa caustica acquosa od alcoolica, per alcune ore, si forma direttamente il sale potassico del tiofenolo e contemporaneamente si sviluppa dell' ossisolfuro di carbonio. Il rendimento è abbondante giacchè s'ottiene dal 65 il 75 $^0/_0$ di tiofenolo. Anche trattando a caldo l'etere con degli acidi diluiti formasi tiofenolo, però in quantità minore.

Il tiofenolo ottenuto per saponificazione dell'etere, venne riconosciuto alle sue proprietà chimiche e fisiche e mediante l' analisi del suo sale di piombo.

Gr. 0,3106 di sale diedero 0,2207 gr. di $PbSO_4$.

trovato	calcolato per $Pb(SH_5C_6)_2$
Pb = 48,51 $^0/_0$	Pb = 48,70 $^0/_0$

Non avendo potuto determinare la costituzione dell' etere formatosi dal cloruro di diazobenzolo per azione del sale rosso, ho cercato di vedere se mi riuscisse d'ottenere con altri diazocomposti, un etere più stabile, ed ho scelto il diazocomposto della p-monoacetilfenilendiamina $(NH)_2C_6H_4(NHC_2H_3O)$ supponendo d' ottenere dei composti stabili, già altre volte studiati (1).

Trasformando nel modo usuale la p-monoacetilfenilendiamina nel derivato diazoico (18 gr. di prodotto acetilico 26,3 gr. HCl a 35 $^0/_0$ e 8,3 gr. di nitrito sodico) e facendo agire a caldo, a poco a poco 1 molec. di questo composto con 1 mol. del sale rosso, in soluzione acquosa, si forma istantaneamente un precipitato giallo-chiaro, che con sviluppo d'azoto diventa sempre più oscuro, e si raggruma in masse spugnose brune, che raccolte e seccate su di un filtro, diventano friabili. Da 18 gr. del prodotto acetilico ottenni 17 gr. di questa sostanza che ha tutte le proprietà d' un etere, perchè non si scioglie nella potassa, nè negli acidi diluiti e perchè si saponifica facilmente.

Questa sostanza bruna non dà reazione dei tiofenoli. Si discioglie nell'etere, alcool, acetone acido acetico, ma non nella benzina.

Non sono riuscito ad ottenerla allo stato cristallino, ma ottenni invece una sostanza di colore alquanto più chiaro, che non aveva un punto di fusione determinato, varcando questo fra i 115^0 e i 120^0.

Saponificando questo prodotto:

a) con 1 mol. di KOH alcoolica per 5 o 6 ore si ottiene la *p-ditio-acetilfenilammina* $(C_6H_4(NHC_2H_3O)S)_2$ (2) che venne riconosciuta, dopo averla cristallizzata dall'alcool ed etere, al suo punto di fusione (213-214^0) e che ridotta con acido acetico e polvere di zinco dà *l'acetilamido-p-tiofenolo* (3);

b) con due molecole di potassa caustica in soluzione alcoolica per 8-10 ore si converte direttamente nella *p-ditiofenilammina* che è una base poco stabile;

(1) R. Leuckart e G. Lustig. Journal für prakt. Chemie vol. 41, 202.

(2) Lo stesso.

(3) Lo stesso.

c) fatto bollire con un eccesso d'acido solforico diluito, fin tanto che tutta la sostanza si è disciolta, si formano dopo raffreddato il liquido, i cristalli bianchi del solfato della base suddetta.

Dalle esperienze fin'ora fatte si vede, che quantunque sia giunto ad ottenere i tiofenoli, non mi è riuscito di determinare esattamente la costituzione degli eteri sopra descritti; mi riservo perciò di ritornare sull'argomento quando nuove esperienze m'avranno condotto a migliori risultati.

Sul potere rifrangente di alcuni derivati della trietilsolfina;

nota di R. NASINI e T. COSTA.

(*Giunta il 30 ottobre 1890*).

In questa nota studiamo il potere rifrangente di alcuni derivati della trietilsolfina e precisamente del joduro, del cloruro e dell'idrato. Scopo del presente lavoro è di seguire passo a passo le variazioni che subisce la rifrazione atomica dello zolfo, la quale come risulta da una recente pubblicazione nostra è straordinariamente elevata nel joduro (1): non potendosi supporre che ciò derivi esclusivamente dal fatto che nel joduro solfinico lo zolfo funziona come tetravalente, giacchè nell' anidride solforosa in cui pure è tetravalente manifesta invece un potere rifrangente assai basso (2), abbiamo voluto vedere se piuttosto non esercitava una speciale azione su tale proprietà ottica di questo metalloide la sua unione cogli altri elementi. Più specialmente poi abbiamo voluto verificare se in realtà succede quello che prevedevamo, cioè che entrando l'ossigeno nella molecola si avrebbe avuta una diminuzione più o meno forte nel potere rifrangente.

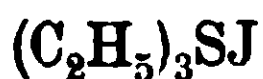
Le esperienze sono state eseguite sempre sulle soluzioni dei composti: tanto il joduro che il cloruro di trietilsolfina non si sono potuti avere sin qui allo stato liquido, giacchè fondendo si decompongono: anche l'idrato, a differenza di quello corrispondente della trimetilsolfina che è un olio, è un corpo cristallizzato e molto deliquescente: noi non siamo riusciti a prepararlo di una purezza tale che si potesse prestare a ricerche delicate e ci siamo dovuti contentare di ottenere e studiare le sue soluzioni. Sembra ormai assodato che dal potere rifrangente delle soluzioni non si può ricavare con certezza quello delle sostanze quando si trovano

(1) R. Nasini e T. Costa — " Sopra un caso singolare nella rifrazione dei composti organici. „ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. T. VI, pag. 259. Anno 1890. Gazzetta chimica. T. XXI, pag. 188. Anno 1891.

(2) R. Nasini — " Sulla rifrazione atomica dello zolfo. „ Gazzetta chimica T. XII, pag. 296, Anno 1883.

allo stato solido e specialmente cristallizzate, ma è anche però certo che nella maggior parte dei casi il potere rinfrangente che dalle soluzioni si ricava è costante nei limiti degli errori delle esperienze: ciò risulta da molti lavori, ma più specialmente da quello recentissimo ed esattissimo dello Schütt, eseguito nel Laboratorio del Prof. Landolt (1). Noi siamo anzi di opinione che tutte le volte che si tratti di composti organici, pei quali le costanti ottiche sono state ricavate delle combinazioni liquide, sieno più attendibili i valori calcolati dalle soluzioni, purchè bene inteso questi valori sieno costanti, che non quelli dedotti dalle sostanze solide, principalmente poi quando sono cristallizzate. È perciò che noi crediamo che le comparazioni che tra poco faremo possano avere qualche valore.

Le determinazioni della densità delle soluzioni, quelle degli indici di rifrazione ed i calcoli relativi furono eseguite coi metodi già da uno di noi descritti in altra memoria (2): adoperammo anche lo stesso spettrometro, cioè uno spettrometro di Hildebrand e Schramm di Freiberg, che permette di fare le letture colla approssimazione di 3″. Per la rifrazione atomica del jodio adottammo i valori 24,9 per la formula n e 13,99 per la formula n^2, i quali valori furono calcolati dal Brühl.

Ioduro di trietilsolfina
$(C_2H_5)_3SJ$

Il joduro di trietilsolfina fu preparato seguendo il metodo di Oefele, cioè scaldando per un certo tempo in un apparecchio a reflusso un miscuglio equimolecolare di joduro e solfuro di etile insieme con un po' d'acqua. Per ripetute cristallizzazioni dall'alcool assoluto ottenemmo il joduro perfettamente bianco. Lo studiammo non solo in soluzione acquosa, ma ancora in soluzioni nell' alcool

(1) F. Schütt — " Ueber die Bestimmung der Molekularrefraction fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben. " Zeitschrift für physikalische Chemie. T. V., pag. 349. Anno 1890.

(2) T. Costa — " Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature. " Gazzetta chimica. T. XIX, pag. 478. Anno 1889.

e nell'acido acetico glaciale. Le costanti relativi all' alcool impiegato per le soluzioni sono:

$$\mu_{H\alpha} = 1{,}35992 \text{ a } 20^0 \; ; \; d_4^{20} = 0{,}79108$$

quelle relative all'acido acetico:

$$\mu_{H\alpha} = 1{,}36960 \text{ a } 22{,}2^0 \; ; \; d_4^{22,2} = 1{,}04865.$$

Con questi dati si calcolavano poi facilmente i valori dei poteri rifrangenti specifici dei solventi medesimi. Per valutare la rifrazione specifica della sostanza disciolta ci servimmo della nota equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100-p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta (rispetto alla formula n o alla formula n^2), R' è quella corrispondente della soluzione, R'' quella del solvente, p il percentuale della sostanza disciolta. I resultati delle esperienza da noi fatte sul joduro di trietilsolfina sono riuniti nella tabella seguente:

POTERE RIFRANGENTE DEL JODURO DI TRIETILSOLFINA IN SOLUZIONE

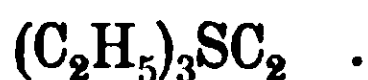
Concentrazione (percentuale)	Temperatura	Densità della soluzione	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$ (soluzione)	Costanti di Walter: Incremento di rifrazione $\frac{\Delta n}{p}$	Costanti di Walter: Rifrazione molecol. $\frac{\Delta n}{p}\cdot\frac{M}{10}$
3,5413	10,3°	1,01173	1,33722	1,34378	1,34728	0, 3784	93, 05	18, 65	0, 2237	55, 01	10, 56	0, 00989	0, 00144	0, 0354
9,6751	10,7°	1,03366	1,34739	1,35443	1,35886	0, 3773	92, 82	18, 42	0, 2232	54, 96	10, 49	0, 01110	0, 00158	0, 0389
11,4625	9,4°	1,03925	1,35011	1,35889	1,36216	0, 3774	92, 81	18, 41	0, 2233	54, 96	10, 49	0, 01160	0, 00156	0, 0384
27,3240	12,3°	1,10516	1,37979	1,38823	1,39310	0, 3752	92, 30	17, 90	0, 2214	54, 46	9, 99	0, 01204	0, 00174	0, 0428
4,7004	20°	0,81133	1,36702	1,37352	1,37773	0, 3909	96, 16	21, 76	0, 2414	59, 38	14, 91	0, 0132	0, 00151	0, 0371
6,2329	20°	0,81789	1,36906	1,37581	1,37964	0, 3887	95, 62	21, 22	0, 2368	58, 25	13, 78	0, 0129	0, 00147	0, 0362
6,8372	28,8°	0,81277	1,36571	—	—	0, 3865	95, 08	20, 68	0, 2331	57, 34	12, 87	—	0, 00137	0, 0337
3,6090	21,2°	1,06389	1,37626	—	—	0, 3873	95, 27	20, 87	0, 2241	55, 13	10, 66	—	0, 00172	0, 0423
3,9721	21,1°	1,06604	1,37713	—	—	0, 3868	95, 15	20, 75	0, 2236	55, 00	10, 53	—	0, 00178	0, 0437

In questa tabella e nelle successive oltre i soliti dati abbiamo riportato nelle due ultime colonne i valori del così detto incremento di rifrazione e della rifrazione molecolare secondo Walter (1). Walter in una memoria pubblicata ora è poco tempo, credette di potere stabilire che per i sali in soluzione acquosa la quantità $\frac{n-n_0}{p}=\frac{\Delta n}{p}$, dove n è l'indice di rifrazione della soluzione, n^0 quello dell' acqua alla stessa temperatura, p il percentuale del sale, è una quantità costante indipendente cioè dalla concentrazione delle soluzioni e, dentro certi limiti, anche della temperatura. Questo valore $\frac{\Delta n}{p}$ rappresenterebbe l' incremento medio dell'indice di rifrazione dell'acqua per l'aumento di uno nel percentuale della sostanza sostanza disciolta. Al prodotto di questo incremento per la decima parte del peso molecolare di essa sostanza, prodotto che rappresenterebbe l'aumento che subìsce l'indice di rifrazione dell' acqua quando un peso molecolare del sale è disciolto in mille grammi di soluzione, Walter dette il nome di rifrazione molecolare: il nome, a dire il vero non ci sembra bene scelto, giacchè sino a qui si è adoperato a significare tutt' altra cosa. Il Walter trovò che l' incremento di rifrazione, e per conseguenza la sua rifrazione molecolare, si mantengono veramente assai costanti per i pochi sali che studiò: riguardo alla rifrazione molecolare bisogna distinguere tre serie di sali: quelli della prima serie, cloruri, nitrati, clorati e acetati di sodio, potassio ed ammonio hanno la più piccola rifrazione molecolare, uguale presso a poco per tutti; quelli della seconda serie, solfati e carbonati di sodio, potassio, ammonio e litio, hanno una rifrazione molecolare circa doppia di quella dei primi; finalmente quelli della terza serie, cloruro di rame, solfati di rame, zinco e ferroso, nitrati di rame, piombo, bario e stronzio, hanno pure una stessa rifrazione molecolare, ma tre volte più grande di quella posseduta dai sali della prima serie. Abbiamo creduto opportuno di calcolare questi valori di Walter anche per i nostri composti non solo per le soluzioni acquose, ma anche per quelle alcooliche e acetiche. Lo

(1) B. Walter. "Ueber die Brechungsexponenten von Salzlösungen." Wiedemann's Annalen, XXXVIII, pag. 107. Anno 1889.

incremento di rifrazione relativo al joduro di trietilsolfina si mantiene costante come nelle esperienze di Walter per queste due ultime soluzioni; invece per le soluzioni acquose la costanza non è molta, giacchè le differenze giungono sino a tre unità della quarta decimale, mentre nei casi studiati da Walter di rado arrivano ad una unità; nondimeno, tenuto conto di tutte le cause di errore, si può affermare che questi valori sono sufficientemente costanti: di più sembrerebbe che la natura del solvente non avesse una grande influenza sul valore dell' incremento di rifrazione, in altri termini un dato peso di una determinata sostanza farebbe aumentare l' indice di rifrazione del solvente, qualunque esso sia, di quantità presso a poco costante. Il valore medio della rifrazione molecolare sarebbe circa quadruplo di quello dei sali della prima serie di Walter. Ma su tutte queste questioni non insistiamo per non invadere il campo del signor Walter e ci limitiamo per ora a richiamare l' attenzione sua e degli altri che si occupano di chimica ottica sopra i numeri che abbiamo calcolati dalle nostre esperienze.

Cloruro di trietilsolfina

$(C_2H_5)_3SC_2$.

Il cloruro di trietilsolfina si può ottenere o neutralizzando esattamente con acido cloridrico la soluzione dell' idrato oppure agitando con cloruro d'argento precipitato di fresco una soluzione del joduro: noi ci siamo attenuti al primo metodo. Si prendeva una soluzione di idrato, si determinava il percentuale di sostanza disciolta e quindi ad una certa quantità della soluzione stessa pesata si aggiungeva la quantità necessaria per la saturazione di una soluzione normale decima di acido cloridrico. Fu studiata una soluzione acquosa la quale dètte i seguenti resultati:

Concentrazione	Temperatura	Densità della soluzione	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$ (soluzione)	Costanti di Walter: Incremento di rifrazione $\frac{\Delta n}{p}$	Costanti di Walter: Rifrazione molecolare $\frac{\Delta n}{p}\cdot\frac{M}{10}$
,6130	11, 6°	1,00274	1,33859	1,34439	1,34797	0,4978	76,66	17,26	0,2950	45,57	9,07	0,00935	0,00183	0,0282

L' incremento di rifrazione del cloruro non differisce molto da quello del joduro, pure essendo un po' più elevato: la rifrazione molecolare secondo Walter è invece assai minore: si avvicina a quella dei sali della terza serie studiati dal Walter stesso.

Idrato di trietilsolfina

$(C_2H_5)_3 . S . OH$

Furono studiate diverse soluzioni acquose di questa base che si prepararono agitando con ossido di argento umido le soluzioni di joduro: dopo esserci assicurati che la soluzione non conteneva più jodio si determinava la quantità di base in essa contenuta mediante un saggio alcalimetrico, che si effettuava sopra una quantità pesata della soluzione stessa. Cercammo di avere la base libera, la quale viene descritta come una sostanza cristallizzata, moltissimo deliquescente, colla speranza di potere esperimentare su di essa direttamente: ottenemmo infatti dei cristalli, ma non potemmo però averli in un tale stato di purezza da poter fare su di essi delle esperienze esatte. Nella piccola tabella qui annessa sono riuniti i resultati delle esperi enze fatte sulle soluzioni acquose dell'idrato :

POTERE RIFRANGENTE DELL'IDRATO DI TRIETILSOLFINA IN SOLUZIONE ACQUOSA.

Concentrazione (percentuale)	Temperatura	Densità della soluzione	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\gamma}+2)d}$	Rifrazione atomica di S	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$ (soluzione)	Costanti di Walter: Incremento di rifrazione $\frac{\Delta n}{p}$	Costanti di Walter: Rifrazione molecolare $\frac{\Delta n}{p} \cdot \frac{M}{10}$
2,5157	21°	1,00115	1,33647	1,34249	1,34556	0, 5071	68, 96	15, 66	0, 3003	40, 85	7, 75	0, 00908	0, 00215	0, 02924
3,4001	21,6°	1,00175	1,33818	1,34420	1,34731	0, 5060	68, 82	15, 52	0, 3000	40, 81	7,71	0, 00911	0, 00211	0, 02869
7,4063	21,4°	1,00626	1,34667	2,35297	1,35629	0, 5052	68, 71	15, 41	0, 2995	40, 73	7, 63	0, 00956	0, 00211	0, 02969

È notevole per le soluzioni di idrato la costanza nell'incremento di rifrazione e per conseguenza nella rifrazione molecolare secondo Walter: il valore di quest' ultima espressione è presso a poco uguale a quello corrispondènte al cloruro.

Osservazioni.

Le conclusioni più importanti che possono trarsi dalle nostre esperienze sono le seguenti che qui esponiamo.

Per ciò che riguarda il joduro apparisce assai chiaramente che il suo potere rifrangente molecolare non si mantiene costante col variare dei solventi, mentre che per uno stesso solvente può dirsi che si mantenga costante col variare della concentrazione: vero è che per le soluzioni acquose si ha per questo valore una differenza massima che corrisponderebbe circa al 0,8 $^0/_0$, ma ove si rifletta che trattasi di soluzioni di una sostanza che si altera con qualche facilità, che è assai igroscopica ed inoltre che tutti gli errori delle esperienze vengono ad accumularsi sul valore che si calcola del potere rifrangente specifico della sostanza disciolta, bisogna convenire che l' accordo è assai soddisfacente: e lo stesso è a dirsi in riguardo alle soluzioni acetiche e a quelle alcooliche per le quali, come è naturale, le difficoltà esperimentali da vincersi sono ancora maggiori e più probabili conseguentemente gli errori. Le differenze invece tra i valori che si ottengono dalle soluzioni acquose e quelli che si ricavano dalle soluzioni negli altri solventi non possono attribuirsi del tutto ad errori di osservazione e bisogna perciò ammettere una influenza propria del solvente, sulla quale crediamo che qualsiasi ipotesi sarebbe prematura. Ad ogni modo però prendendo per la rifrazione atomica dello zolfo anche il valore più piccolo, quello cioè che si ricava dalle soluzioni acquose e che sarebbe in media 18,44 (formula n e 10,38 (formula n^2), è evidente che lo zolfo nel joduro di trietilsolfina ha un potere rifrangente atomico elevatissimo, assai maggiore di quello che possiede in alcuni derivati del solfuro di carbonio in cui vi è condensamento di zolfo nella molecola, così ad esempio nei diossisolfocarbonati etilico e propilico, in cui ha il valore medio di 17,45 (formula n) e 9,70 (formula n^2): tutto questo bene inteso nella ipotesi che i poteri rifrangenti del car-

bonio, dell' idrogeno e del jodio non subiscano variazione alcuna, cosa a dir vero poco probabile (1). Dalle soluzioni acetiche si ricavano valori medi più elevati, 20,81 (formula n) e 10,59 (formula n^2); e più elevati ancora dalle soluzioni alcooliche, 21,22 (formula n), 13,85 (formula n^2). Non vi è quindi dubbio, specialmente tenuto conto degli studi da noi fatti in altra recentissima pubbllcazione (2), che realmente nel joduro di trietilsolfina lo zolfo ha un potere rifrangente atomico elevatissimo. E a notare che la dispersione propria del composto, la quale si può facilmente calcolare sottraendo dal potere rifrangente specifico (formula n) rispetto alla riga Hγ quello rispetto alla riga Hα $\left(\frac{\mu_{H\gamma}-1}{d}-\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}=\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}\right)$, è assai poco elevata, presso a poco uguale a quella del solfuro di etile, in cui lo zolfo ha una rifrazione atomica tanto minore.

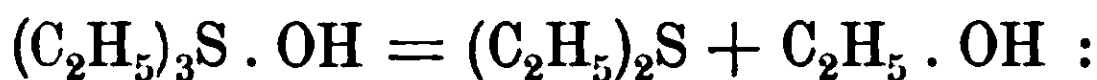
Rispetto al cloruro di trietilsolfina è da osservarsi che in esso lo zolfo ha una rifrazione atomica minore di quella che ha nel joduro, sebbene la differenza non sia grande: la diminuzione qui non può attribuirsi che al fatto che invece del jodio è entrato il cloro nella molecola, giacchè il tipo del composto è rimasto perfettamente lo stesso. La dispersione del cloruro sarebbe minore di quella del joduro, non molto differente da quella dei composti saturi della serie grassa non contenenti zolfo.

Nell' idrato la rifrazione atomica dello zolfo è anche minore: la rifrazione atomica media rispetto alla formula n (15,53) sebbene un po' maggiore di quella che si ricava dal solfuro di etile, non raggiunge però quella che si calcola dal solfuro di carbonio: il valore corrispondente per la formula n^2 è presso a poco uguale, anzi un po' minore, a quello che ha lo zolfo nel solfuro di etile ed in generale nei solfuri organici ed anche in quelli alcalini. La dispersione non sarebbe molto differente da quella del clo-

(1) Vedere a questo proposito la nota di R. Nasini. " Sulla rifrazione atomica dello zolfo " (Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Vol. I, serie 4ª, anno 1885) in cui per la volta si accennò al potere rifrangente dei composti solfinici.

(2) R. Nasini e T. Costa. " Sopra un caso singolare nella rifrazione dei composti organici ". Gazzetta chimica, T. XXI, pag. 188. Anno 1891.

ruro. Si può osservare il fatto seguente: è noto che l' idrato di trietilsolfina può riguardarsi come risultante dalla combinazione del solfuro di etile coll'alcool etilico

$$(C_2H_5)_3S . OH = (C_2H_5)_2S + C_2H_5 . OH :$$

anche nel decomporsi, a somiglianza degli idrati degli ammoni, si scinde prevalentemente in questi prodotti: or bene la somma delle rifrazioni molecolari, per la formula n, del solfuro di etile (47,28) e dell'alcool etilico (10,73) è 68,01; quella dell'idrato 68,83: la differenza, trattandosi di soluzioni, rientra nei limiti degli errori di osservazione: per la formula n^2 la somma è 41,03, mentre la rifrazione molecolare del composto è 40,79: la differenza è qui ancor più piccola, se non che è di segno diverso. Si può concludere perciò che nell'idrato di trietilsolfina, al contrario di ciò che accade nel joduro (1), la rifrazione si manifesta ancora come proprietà additiva. E così la sostituzione dell' ossidrile al jodio ha fatto abbassare tanto il potere rifrangente atomico dello zolfo da ridurlo presso a poco al valore che questo metalloide ha nel solfuro di etile, da cui i composti solfinici possono intendersi derivati: l' introduzione dello ossigeno nella molecola ha quindi avuto per effetto di diminuire il potere rifrangente ed anche quello dispersivo, malgrado che sia rimasto inalterato il tipo del composto: passando poi alle combinazioni appartenenti al tipo $(R_1)_2SO$, per esempio il cloruro di tionile Cl_2SO (2) ed i solfossidi $(C_2H_4)_2SO$ ecc., i quali ultimi possono considerarsi come i primi prodotti di ossidazione dei solfuri organici e che appartengono sino ad un certo punto al tipo solfinico, la rifrazione dello zolfo diminuisce ancora, ma non molto però, cosicchè di poco è differente da quella che ha nei solfuri. Se poi l' ossidazione procede ancora e si viene a composti in cui lo zolfo non è più unito direttamente cogli alogeni o coi radicali alcoolici, oppure è ad essi unito per una sola delle sue valenze come in tutte le combinazioni che possono intendersi derivate da SO_2 SO_3, allora si ha un fortissimo abbas-

(1) R. Nasini e T. Costa — " Sopra un caso singolare " ecc. già citato.

(2) R. Nasini — " Sulla rifrazione atomica dello zolfo " — Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Anno 1885.

samento sia nel potere rifrangente che nel potere dispersivo. In una memoria di prossima pubblicazione in cui esporremo i resultati di molte esperienze eseguite sopra i composti ossigenati dello zolfo tenteremo anche di stabilire in prima approssimazione quali connessioni vi sieno tra le tante variazioni del potere rifraneente dello zolfo e la composizione e costituzione chimica delle suo combinazioni.

Roma Istituto chimico della R. Università. Luglio 1890.

Sull'impiego della dispersione per riconoscere i derivati allilbenzolici da quelli propenilbenzolici;

nota di R. NASINI.

(*Giunta il 2 novembre 1890*).

In due importanti Memorie pubblicate recentemente il Prof. J. F. Eykman (1) ha mostrato quale importanza può avere la determinazione del potere rifrangente e di quello dispersivo per giudicare se, nei composti della serie aromatica a catena laterale oleffinica, questa è unita al nucleo benzolico per un atomo di carbonio non saturo ovvero per un atomo di carbonio saturo; in altri termini se al nucleo è saldato il gruppo $—CH_2 . C : CH_2$, cioè quello allilico normale, ovvero l'altro $— C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$, cioè l'isoallilico. Nel primo caso si avrebbero i composti allilbenzolici, nel secondo quelli propenilbenzolici. L' Eykman ha constatato sopra molte sostanze come tutte le volte che trattasi di derivati allilbenzolici essi hanno una dispersione non molto elevata, poco differente da quella dei derivati aromatici a catena laterali sature, e le regole del Brühl

(1) J. F. Eykman. Ueber das aetherische Oel der Betelblätter. Berl. Ber. T, XXII, 2, pag. 2736. Anno 1889. — Ueber die Umwandlung von Allyl in Propenylbenzolderivate, ihro Dispersion und Refraction. Berl. Ber. T. XXIII, 1, pag. 855. Anno 1890.

sono ad essi applicabili, il che vuol dire che anche il loro potere rifrangente non è molto elevato; al contrario quando si tratta di composti propenilbenzolici la dispersione è straordinariamente più forte e le regole del Brühl non sono più applicabili, giacchè le differenze tra i valori calcolati ed i trovati possono raggiungere anche le due unità. E poichè la dispersione come è costante presso a poco per i derivati allilbenzolici, altrettanto lo è anche per quelli propenilbenzolici, così l' Eykman crede che si abbia in questa proprietà fisica un mezzo semplice per giudicare e decidere tra la struttura allilica e quella propenilica e sopra simili casi di kenomeria (1) ed aggiunge ancora che tanto più questo mezzo deve considerarsi come il benvenuto in quanto che non vi è nessun metodo chimico per stabilità quale sia la posizione dei doppio legame. — *Ein derartiges Hülfsmittel dürfte willkommen sein, weil es keine einfache chemische Beweisführung für die Stellung der Doppelbindung giebt* (2). — Ed infatti l' Eykman applicò questo metodo con eccellenti resultati a molte combinazioni, così al chavicol ed al metil ed etilchavicol, al chavibetol, all'etilchavibetol ed all'etilisochavibetol, al safrol ed all' isosafrol all'isoeugenol, all'apiol ed all' isoapiol, all' asarone e ad altre sostanze.

Non per fare alcuna questione di priorità, ma soltanto nell'interesse storico dell'argomento, io credo opportuno di far rilevare, giacchè il Prof. Eykman sembra attribuire ad altri la scoperta del fatto fondamentale, cioè della differenza nel potere dispersivo dei composti allilbenzolici e propenilbenzolici, che veramente la prima idea spetta all' illustre Gladstone, il quale suppose che l'atomo di carbonio avesse la rifrazione atomica la più elevata in quei composti in cui esso è unito per lo sue quattro valenze con atomi di carbonio aventi già una rifrazione atomica più elevata dalla normale, cioè con atomi di carbonio doppiamente legati come si trovano nelle oleffine e nel nucleo benzolico (3): tali atomi si

(1) J. F. Eykman. Nella memoria citata. Ueber das aetherische Oel, ecc., pag. 2748.

(2) Idem. Nella memoria citata. Ueber die Umwandlung ecc., pag. 855 in nota.

(3) T. H. Gladstone. Proc. R. Society. London XXXI, pag. 327. Anno 1881, Journal of the chemical Society T. XLV, pag. 241. Luglio 1884,

trovano, oltre che nei composti propenilbenzolici, nei derivati naftalici ecc. La questione fu poi ripresa da me (1) che volli sottoporre a prova decisiva l'ipotesi del Gladstone e precisamente *studiare il comportamento ottico di combinazioni isomere a quelle che presentano rifrazioni anormali, ma non contenenti però atomi di carbonio legati nel modo più volte accennato* (cioè in catena propenilica o naftalica). Io comparai coll' alcool cinnamico (derivato propenilico) il fenato di allile (derivato allilico), coll' anetolo (derivato propenilico) il paracresolato d' allile (derivato allilico preparato da me per la prima volta) e trovai pienamente confermata l'ipotesi del Gladstone: detti anche una dimostrazione più diretta, vale a dire feci a meno dell' ossigeno come intermediario tra il gruppo oleffinico ed il nucleo benzolico studiando il fenilbutilene (derivato a struttura allilica) $C_6H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_3$ e trovai per esso la dispersione e la rifrazione normale dei derivati del benzolo e ne conclusi: " *Da tutti questi fatti sembra che si possa con qualche certezza concludere che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo di carbonio saturo o per l'ossigeno non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma delle rifrazioni dei componenti.* (2) „ E qui merita il conto di fare osservare, specialmente ora che è lavori dell' Eykman sono venuti così splendidamente a confermare ciò che dal Gladstone e da me era stato sostenuto, come uno scienziato tedesco per questa mia pubblicazione mi accusò di aver voluto render conto del comportamento ottico dei derivati della naffalina e degli altri in un modo strano e stiracchiato (3)!

Prima di finire credo opportuno di mettere in rilievo che que-

(1) R. Nasini. Sul valore più elevato della rifraziono atomica del carbonio. — Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Vol. 1°, serie 4ª. Seduta del 18 gennajo 1885.

(2) R. Nasini. Loco citato.

(3) " Nasini versucht die bei den Naphtalinverbindungen, dem Anethol u. s. w. auftretenden bedeutenden Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Molekularbrechung in einer sonderbaren und wie mir scheint sehr gezwungenen Weise zu erklären „ Liebig's Annalen. Bd. CCXXXV, pag. 56. Anno 1886.

sto metodo, basato sull' ipotesi del Gladstone e sulle esperienze mie, il quale ha dato così buoni resultati all' Eykman, sarà sopratutto attendibile allorchè si tratti di decidere fra due composti che non possono differire tra loro che per quella certa particolarità di struttura che qui si è considerata: ove si avesse una sola combinazione potranno trarsi dal valore assoluto della sua dispersione e della sua rifrazione indizi un po' sicuri solo quando sia ben conosciuta la dispersione e la rifrazione di sostanze aventi con quella che si esamina la più completa analogia di costituzione (1).

Roma. Istituto chimico. Luglio 1890.

Sull'azione dell'idrossilammina sui pirroli;

Memoria di G. CIAMICIAN e C. U. ZANETTI.

(*Giunta il 26 ottobre 1890*).

In un lavoro pubblicato recentemente in questo Periodico, abbiamo esposto succintamente il modo di comportarsi dei pirroli con l'idrossilammina. Nella presente Memoria diamo la descrizione dettagliata delle esperienze allora accennate, alla quale facciamo precedere quella, che si riferisce ai tentativi fatti allo scopo di ottenere l'aldeide succinica dal diidrazone proveniente dal pirrolo.

(1) Nella sua memoria sull'olio etereo delle foglie del Betel l'Eykman ha questa frase " *nachdem von Brühl die Unhaltbarkeit aller bis jetzt vorgeschlagenen Formeln, auch der Cauchy'schen betont wurde.* " Giacchè, non ostante tutto quello che ho scritto in proposito, anche i cultori della chimica fisica, sembra che lo ignorino così ancora una volta debbo affermare che sono stato proprio io il primo a fare osservare, dimostrandolo, che nello stato attuale della scienza non si poteva ricorrere a nessuna delle formule di dispersione, non esclusa quella di Cauchy. La mia memoria " Sulle costanti di rifrazione " — comparve nel giugno 1884 (Atti della R. Acc. dei Lincei), quella del Brühl, a cui si riferisce l'Eykman, intitolata: " Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformelen " fu pubblicata nell' agosto 1886 (Liebig's Annalen. Bd. 235, pag. 233. Anno 1886. Del mio lavoro fu pubblicato un sunto esteso ed esatto in tedesco nei Beiblätter di Wiedemann, anno 1885, pag. 322.

I.

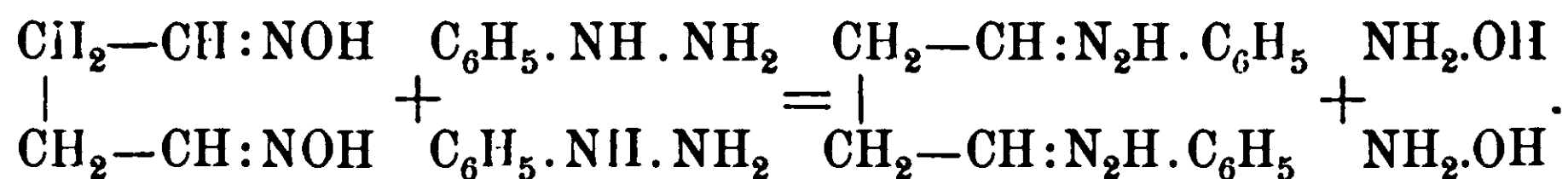
Il difenildiidrazone dell'aldeide succinica.

(Succinazone).

La succindialdossima non viene sensibilmente modificata dall'acido cloridrico a freddo ed a caldo viene decomposta profondamente. Non si presta perciò ad essere trasformata noli' aldeide corrispondente. Noi abbiamo tentato di ottenere la aldeide succinica impiegando in luogo dell'ossima il diidrazone, ma anche questo corpo subisce coll' acido cloridrico una metamorfosi diversa da quella che desideravamo. Tuttavia in questo caso il prodotto di decomposizione si presta ad essere studiato ulteriormente e noi diamo nel presente capitolo la descrizione delle esperienze, che abbiamo fatto in proposito.

Per prepapare il succindifenildiidrazone non è necessario scaldare l'ossima con la fenilidrazina libera (1), conviene meglio trattare a caldo la soluzione acquosa della prima con una soluzione acetica della seconda. In questo modo si ottiene assai facilmente il composto idrazinico quasi puro.

Una parte di ossima, sciolta in 50 parti d'acqua bollente, venne trattata con 5 parti di fenilidrazina sciolta in 25 parti di acido acetico al 35 per cento. Il liquido si intorbida istantaneamente e basta scaldarlo debolmente, fino che incomincia a colorarsi in giallo, perchè la doppia decomposizione sia completamente compiuta:

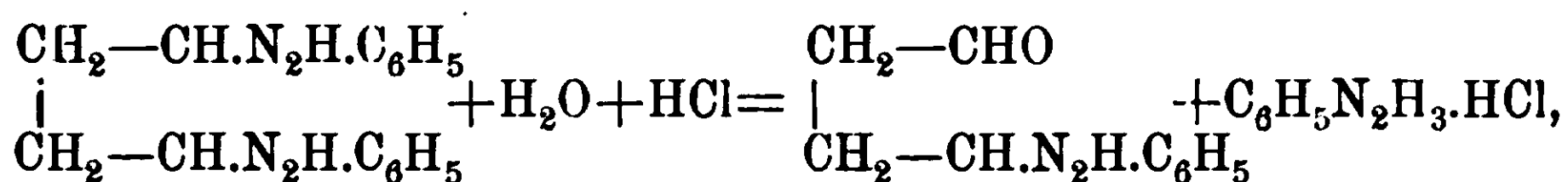
$$\begin{array}{l} CH_2-CH:NOH \\ | \\ CH_2-CH:NOH \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5.NH.NH_2 \\ \\ C_6H_5.NH.NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CH:N_2H.C_6H_5 \\ | \\ CH_2-CH:N_2H.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2.OH \\ \\ NH_2.OH \end{array} .$$

Per raffreddamento si separano squamette gialle, che si purificano facilmente facendole cristallizzare d' alcool diluito bollente. Il prodotto così ottenuto fonde a 124-125° ed ha tutte le proprietà dell'idrazone dell'aldeide succinica da noi descritto l'anno scorso (2).

(1) Rendiconti della R. Acc. Lincei V. (2° sem.), 21 — Gazz. chim. 20, 81. — Berl. Ber. 22, 1968.

(2) l. c.

— La quantità di idrazone puro è doppia di quella della diossima impiegata.

Trattando il diidrazone a freddo, con acido cloridrico concentrato non avviene soluzione completa, il liquido si colora prima in rosso e poi in giallo, senza che la materia solida sembri notevolmente modificata. — L' idrazone non rimane però inalterato, l' acido cloridrico ne elimina una molecola di fenilidrazina ed il composto solido, che sembra essere il prodotto primitivo, non è invece che cloridrato di fenilidrazina. — La reazione avviene evidentemente secondo la seguente uguaglianza:

$$\begin{array}{l} CH_2—CH.N_2H.C_6H_5 \\ | \\ CH_2—CH.N_2H.C_6H_5 \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} CH_2—CHO \\ | \\ CH_2—CH.N_2H.C_6H_5 \end{array} + C_6H_5N_2H_3.HCl,$$

ma non si arresta a questa prima fase, perchè, come si vedrà, la materia che passa in soluzione non è il monofenilidrazone dell' aldeide succinica, ma un' altra sostanza, che contiene una molecola d'acqua di meno. Non è possibile eliminare tutte e due le molecole di fenilidrazina, che sono contenute nel diidrazone succinico. Se si eseguisce a caldo la reazione ora indicata, si ottengono gli stessi prodotti, soltanto molto più colorati e perciò più difficilmente purificabili.

Noi abbiamo eseguito la decomposizione nel seguente modo, che dà risultati assai soddisfacenti:

6 gr. di idrazone vennero trattati a freddo con circa 100 cc. d'acido cloridrico concentrato e la materia solida stemperata con cura nel liquido. Dopo qualche minuto si filtra, coll' aiuto d' una tromba aspirante, la soluzione cloridrica dalla parto solida, che, come si è detto, non è altro che cloridrato di fenilidrazina. Il liquido dà per aggiunta d'acqua un precipitato fioccoso abbondante, colorato lievemente in rosso. Il nuovo composto, così ottenuto, si scioglie negli acidi concentrati ma i suoi sali vengono facilmente decomposti dall' acqua. Da 6 gr. di idrazone si ebbero 3,3 gr. di materia greggia. Per purificarla conviene bollirla alcune volte con alcool ordinario, in cui è poco solubile, e farla cristallizzare in fine dall' etere acetico bollente, che la scioglie con sufficiente facilità. Dalla soluzione nell' etere acetico si ottengono, per raffreddamento, aghi raggruppati a stella, i quali si depongono più

facilmente, massime se la soluzione è poco concentrata, per aggiunta di etere petrolico. Essi sono bianchi o lievemente colorati in giallo, e fondono a 184-185° con decomposizione.

I numeri ottenuti all' analisi conducono ad una formola, che corrisponderebbe a quella del monoidrazone succinico meno una molecola d'acqua:

$$C_{10}H_{12}N_2O - H_2O = C_{10}H_{10}N_2 \,.$$

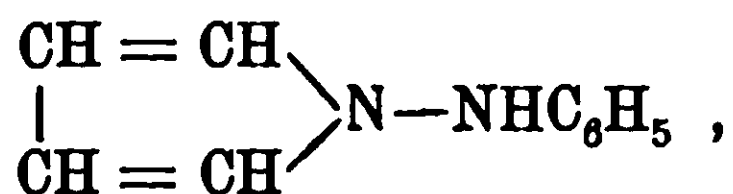
I. 0,1932 gr. di sostanza dettero 0,5368 gr. di CO_2 e 0,1148 di di H_2O;

II. 0,1487 gr. di sostanza dettero 22,6 cc. d'azoto, misurati a 21°,8 e 764 mm.

In 100 parti:

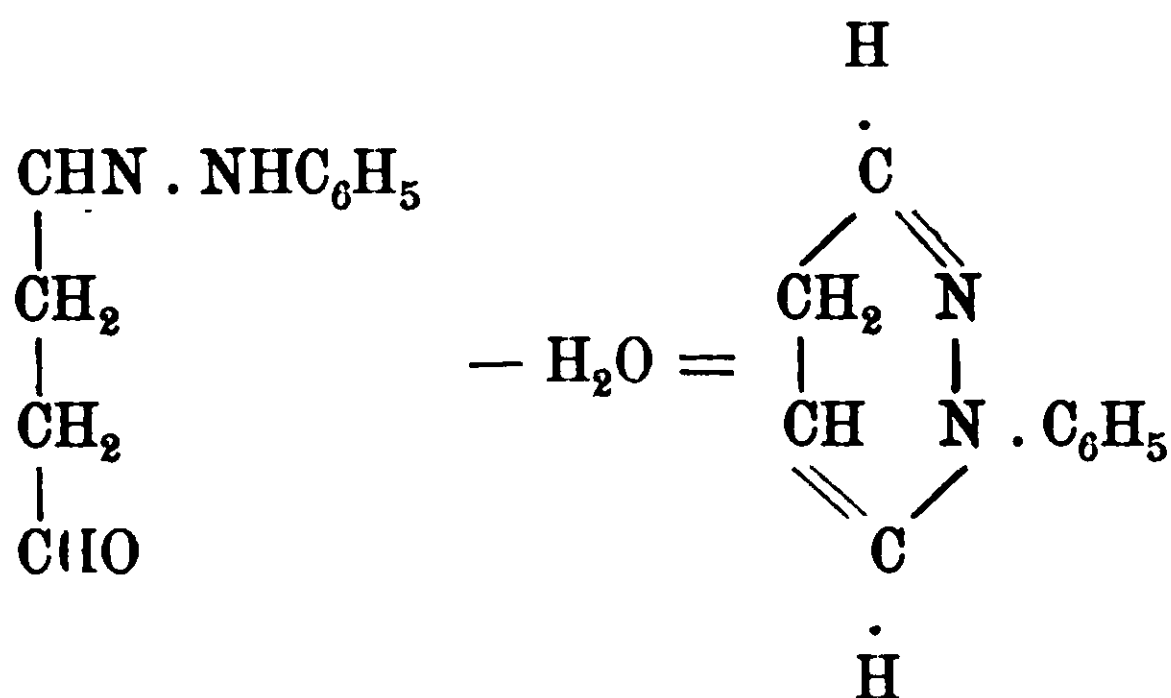
	trovato		calcolato per $C_{10}H_{10}N_2$
	I.	II.	
C	75,78	—	75,95
H	6,60	—	6,33
N	—	17,74	17,72

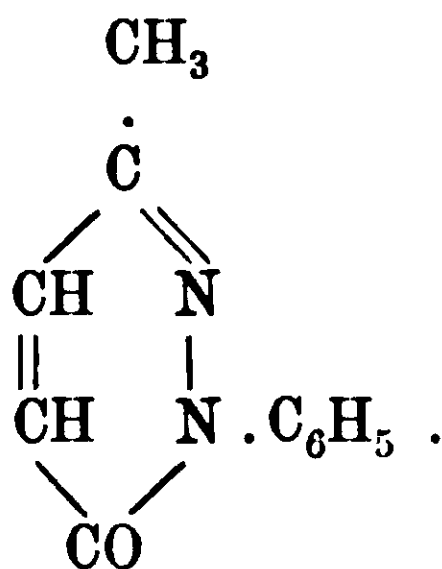
La formola di questo composto corrisponderebbe a quella del fenilamidopirrolo:

$$\begin{array}{l} CH = CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > N - NHC_6H_5 \,, \\ CH = CH \diagup \end{array}$$

ma esso non ha le proprietà di questi corpi (1). Prima di tutto ha un punto di fusione troppo elevato ed inoltre non arrossa il fuscello d' abete bagnato d' acido cloridrico ne dà la reazione di Laubenheimer. Il nuovo composto è solubile nel benzolo, nell'etere acetico bollente e nell'etere solforico, si scioglie difficilmente nell'alcool ordinario e nell' alcool metilico e meno ancora nell' acido acetico glaciale; nell' etere petrolico è quasi insolubile. È una debole base e si scioglie negli acidi concentrati senza decomposizione, da queste soluzioni viene precipitato dall' acqua. La sua

(1) Il fenilamido-dimetilpirrolo fonde a 90-92°; vedi L. Knorr, Berl. Ber. **22**, 170 e L. Ann. **236**, 294.

soluzione cloridrica dà con cloruro platinico un precipitato giallo amorfo. Con acido solforico concentrato e bicromato potassico essa dà una reazione caratteristica, che ricorda quelle delle pirrazoline. Trattando la sua soluzione nell'acido solforico concentrato con un cristallino di bicromato, si ottiene un'intensa colorazione azzurra, ed una reazione simile avviene pure con le soluzioni solforiche diluite per trattamento con bicromato potassico. Questo comportamento ci fece supporre che la sostanza in questione potesse essere una *diidrofenilpiridazina*, formatasi dal monoidrazone succinico per eliminazione d'una molecola d'acqua:

$$\begin{array}{l} CHN\,.\,NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array} \quad - H_2O = \quad \begin{array}{ccc} & H & \\ & \cdot & \\ & C & \\ / & & \backslash\backslash \\ CH_2 & & N \\ | & & | \\ CH & & N\,.\,C_6H_5 \\ \backslash\backslash & & / \\ & C & \\ & \cdot & \\ & H & \end{array}$$

Ma anche a questa ipotesi si oppone il troppo elevato punto di fusione della sostanza dai noi preparata. — Recentemente F. Ach (2) ottenne, nel laboratorio di E. Fischer, un composto, che è certamente un derivato piridazinico, il *fenilmetilpiridazone*

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & \cdot & \\ & C & \\ / & & \backslash\backslash \\ CH & & N \\ \| & & | \\ CH & & N\,.\,C_6H_5\,. \\ \backslash & & / \\ & CO & \end{array}$$

il quale fonde a 81-82°, e sarebbe certamente assai strano che la diidrofenilpiridazina avesse un punto di fusione più elevato. Per riduzione del fenilmetilpiridazone con alcool e sodio lo stesso

(1) L. Annalen der Chemie **253**, 44.

autore ottenne però una sostanza, alla quale egli attribuisce la formola:

$$C_{22}H_{24}N_4 ,$$

che ha molta analogia colla base da noi scoperta. Il composto ottenuto dal piridazone fonde a 200° e dà in soluzione solforica con bicromato potassico una colorazione azzurro-violetta. La corrispondenza fra i due composti è tale, che noi non dubitiamo che essi abbiano la stessa costituzione.

Dando alla sostanza preparata dall' idrazone succinico la formola doppia:

$$C_{20}H_{20}N_4 .$$

si vede subito che essa non differisce dall'altra che per contenere due metili di meno.

Per decidere la questione intorno al peso molecolare del composto da noi ottenuto, abbiamo determinato l' abbassamento del punto di congelamento, che esso determina nel benzolo. L' acido acetico non può venire impiegato, perchè non si possono ottenere soluzioni abbastanza concentrate.

Noi abbiamo eseguito una serie di determinazioni variando la concentrazione fino ad operare con soluzioni quasi sature. I pesi molecolari dedotti dalle esperienze, che riportiamo qui sotto, sono veramente tutti inferiori a quello calcolato per la formola $C_{20}H_{20}N_4$, ma pure crediamo che al composto in questione spetti realmente questa formola.

Le misure fatte coll' apparecchio del Beckmann diedero i seguenti risultati:

I. 0,0683 gr. di materia, sciolta in 14,92 gr. di benzolo, produssero un abbassamento di 0^0,09;

II. 0,1401 gr. di materia, sciolta nella stessa quantità di benzolo, produssero un abbassamento di 0^0,174;

III. 0,2311 gr. di materia dettero, come sopra, 0^0,279 d' abbassamento;

IV. 0,3439 gr. di materia produssero nella stessa quantità di benzolo un abbassamento di 0^0,402;

V. 0,4684 gr. di materia sciolti in 15,19 gr. di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di 0^0,505;

VI. 0,6290 gr. di materia in 15,19 gr. di benzolo dettero un abbassamento di $0^0,66$.

Da questi dati si calcola, prendendo per abbassamento molecolare normale delle soluzioni benzoliche il valore 49 :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
concentrazione	0,4580	0,9390	1,5489	2,3049	3,0836	4,1409
abbass. termom.	$0^0,090$	$0^0,174$	$0^0,279$	$0^0,402$	$0^0,505$	$0^0,660$
peso molecolare	249	264	271	281	299	307

Il peso molecolare calcolato per $C_{20}H_{20}N_4$ è 316, tutte le cifre trovate sono dunque inferiori al valore teorico. — La ragione di questo comportamento potrebbe risiedere in una parziale depolimerizzazione subìta dalla sostanza in soluzioni diluite.—Comunque sia da interpretarsi il fenomeno crioscopico, che il composto piridazinico presenta in soluzione benzenica, noi riteniamo che esso debba considerarsi come una

difenildipiridazina,

corrispondente alla dimetildifenildipiridazina ottenuta da F. Ach.

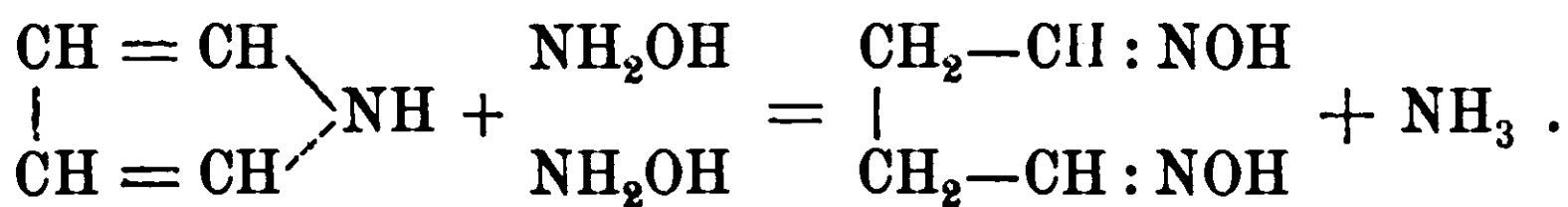
La costituzione di questi corpi è certamente ancora molto oscura.

Per ultimo accenneremo che il diidrazone dell' acetonilacetone si comporta coll'acido cloridrico in modo simile a quello dell'aldeide succinica, ma che dà una base liquida, di cui ci riserbiamo lo studio ulteriore.

II.

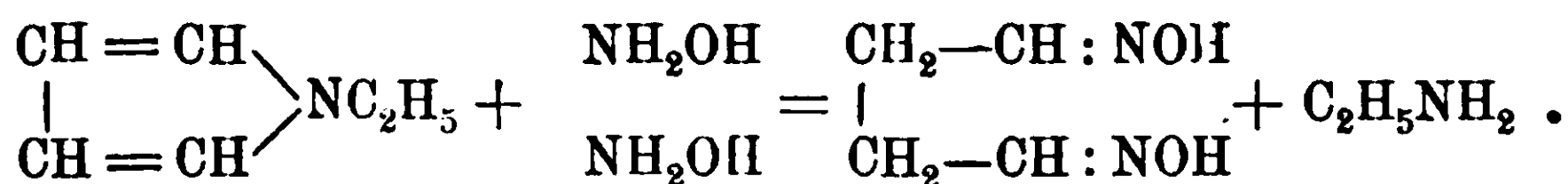
Azione dell'idrossilammina sui pirroli terziari.

Nell' interpretazione che noi abbiamo dato della metamorfosi dei pirroli in diossime per azione dell'idrossilammina è contenuta una supposizione, che finora non è stata confermata dall'esperienza. Noi abbiamo ammesso che in questa reazione, assieme alla diossima, si formi ammoniaca:

$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix} NH_2OH \\ \\ NH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH:NOH \\ | \\ CH_2-CH:NOH \end{matrix} + NH_3 \, .$$

Di fatto si osserva durante l' ebollizione del pirrolo con cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico in soluzione alcoolica, la formazione d'un sublimato di carbonato ammonico nel tubo del refrigerante e l' alcool, distillato nel vuoto ad operazione terminata, contiene sempre notevoli quantità d' ammoniaca libera. La presenza di quest' ultima fra i prodotti della reazione non è però sufficiente per provare con rigore l' esattezza dell' equazione sopraindicata, perchè l' ammoniaca potrebbe anche formarsi per un secondario processo di riduzione dell'idrossilammina.

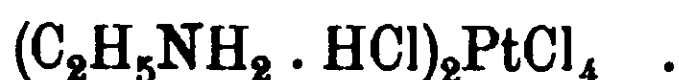
Per dimostrare che realmente in queste metamorfosi il nucleo pirrolico viene scisso e che l' immino viene eliminato allo stato di ammoniaca, noi abbiamo studiato il comportamento dei pirroli terziari. Se la nostra interpretazione è esatta in questi casi, in luogo di ammoniaca, devesi ottenere la corrispondente ammina primaria.

Noi abbiamo eseguito l'esperienza col *n-etilpirrolo*, il quale dà, conformemente alle nostre previsioni, *l'etilammina* e *la succindialdossima*, quest'ultima perfettamente identica al composto ottenuto dal pirrolo:

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \!\!\!> NC_2H_5 + \begin{array}{l} NH_2OH \\ \\ NH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CH:NOH \\ | \\ CH_2-CH:NOH \end{array} + C_2H_5NH_2 \;.$$

L'n-etilpirrolo, sciolto in una quantità dieci volte maggiore del suo peso di alcool al 95 per cento, venne bollito a ricadere per 17 ore con cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico, mescolati in rapporto d'una molecola di etilpirrolo per due di cloridrato di idrossilammina ed una di carbonato sodico anidro. A reazione compiuta l' alcool venne distillato a pressione ridotta a b. m. ed il residuo ripreso con acqua. In questo modo resta indietro l' ossima dell' aldeide succinica, che venne riconosciuta al suo punto di fusione (173°) ed alle altre sue proprietà. La parte solubile nell' acqua contiene, oltre all' eccesso di idrossilammina rimasta inalterata, l' etilammina, probabilmente allo stato di carbonato. La soluzione alcalina dà l'alcaloide cercato per distillazione con un forte eccesso di potassa. L' etilammina venne raccolta in una soluzione d' acido cloridrico diluito. Precipitando frazionatamente con cloruro platinico il liquido convenientemente concen-

trato, si riesce ad eliminare l' ammoniaca, proveniente da una parziale decomposizione dell' idrossilammina, e ad ottenere allo stato di sufficiente purezza il *cloroplatinato di etilammina.*

L' analisi di questo sale dette numeri concordanti con la formola:

$$(C_2H_5NH_2 . HCl)_2PtCl_4 .$$

I. 0,3014 gr. di materia diedero 0,1188 gr. di platino (1).
II. 0,2828 gr. di materia diedero 0,1102 gr. di platino (1).

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_2H_8N_2)PtCl_6$
	I.	II.	
Pt	39,41	38,96	38,94

La quantità di succindialdossima ottenuta dall'n-etilpirrolo corrisponde al 20 per cento della quantità del pirrolo impiegato.

L'n-etilpirrolo resiste maggiormente del pirrolo all' azione dell'idrossilammina perchè quest' ultimo dà la succinaldossima in ragione del 35 per cento.

Noi abbiamo sperimentato anche l'*n-fenilpirrolo*

$$C_4H_4NC_6H_5 ,$$

ma questo composto non viene sensibilmente modificato, almeno nelle condizioni in cui si verifica la metamorfosi ossimica degli altri derivati del pirrolo.

III.

Azione dell'idrossilammina sull' $\alpha\beta'$-dimetilpirrolo (metadimetilpirrolo).

Il metadimetilpirrolo venne preparato dall' acido dicarbonico corrispondente, seguendo il metodo di Knorr (2), recentemente

(1) Le due analisi si riferiscono a due frazioni diverse.
(2) L. Annalen der Chemie **236**, 326.

modificato da Magnanini (1). Il prodotto da noi adoperato bolliva costantemente a 165-167°.

L' operazione venne eseguita nel modo ordinario, bollendo il pirrolo con cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico in soluzione alcoolica, nelle proporzioni sopra indicate. La trasformazione avviene sollecitamente, e già dopo 7 ore di ebollizione si può considerare compiuta. L' estrazione del composto ossimico formatosi è un' operazione un po' difficile per le strane proprietà della nuova sostanza. — Distillando la soluzione alcoolica a b. m. a pressione ridotta, assieme all'alcool, passa in gran parte il pirrolo rimasto inalterato. Rimane indietro un residuo semisolido, che si scioglie completamente nell' acqua. Per eliminare tutto il pirrolo, che non distilla completamente assieme all' alcool, è conveniente fissare con un' alcali il composto ossimico ed estrarre il liquido con etere. Dalla soluzione alcalina si ottiene l' ossima scomponendo il suo composto metallico con anidride carbonica, saturando il liquido con carbonato potassico ed estraendo nuovamente più volte con etere. L' aggiunta di carbonato potassico è necessaria perchè l' ossima, essendo molto solubile nell' acqua e poco nell' etere, non verrebbe asportata completamente da quest'ultimo. L'estratto etereo, seccato sul carbonato potassico anidro, lascia indietro per svaporamento un liquido denso, sciropposo, colorato in bruno giallastro, che cristallizza assai difficilmente. La solidificazione di questa materia dipende da cause accidentali, che non si possono determinare; dopo moltissimi tentativi, quando credevamo di esserci assicurati, che, in nessun modo, nè per prolungato riposo nel vuoto sull' acido solforico, nè per trattamento coi vari solventi, fosse possibile avere il nuovo composto allo stato cristallino, ottenemmo, da un'ulteriore preparazione, fatta con una considerevole quantità di metadimetilpirrolo, un prodotto che spontaneamente accennava a cristallizzare. Dopo qualche giorno tutta la massa si fece cristallina e potè essere completamente purificata per trattamento con etere.

Il nuovo composto ossimico, che è abbastanza solubile nell'etere quando si trova allo stato siropposo, vi si scioglie assai difficil-

(1) Rendiconti R. Accademia Lincei, V (1° sem.), 369, — Gazz. chim. 19, 252.

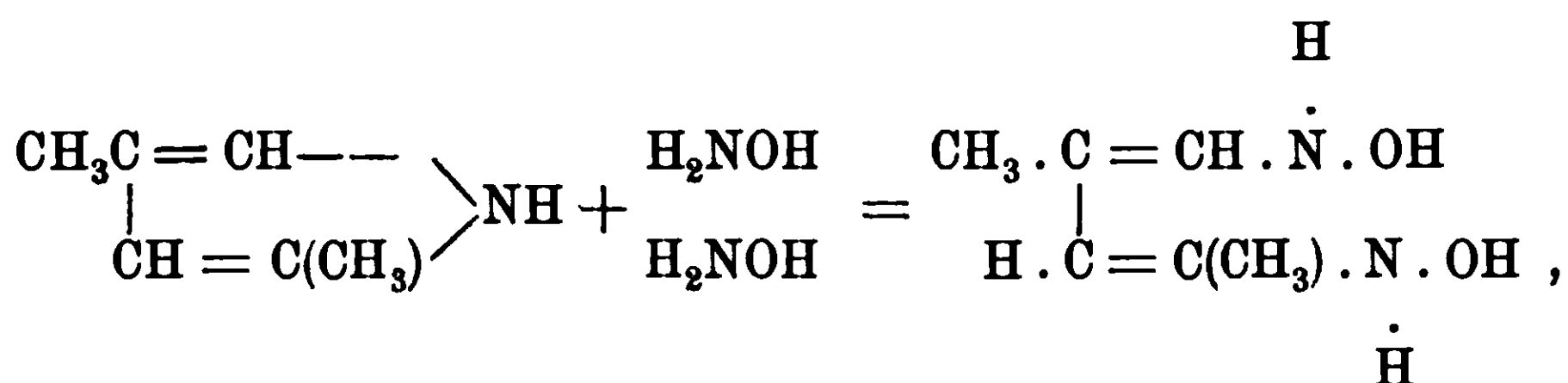
mente quando si è solidificato. Per purificarlo lo abbiamo bollito ripetutamente con etere, ottenendo in tal modo aghetti o prismi appena colorati in giallo, che fondono a 87-90° in un liquido dello stesso colore.

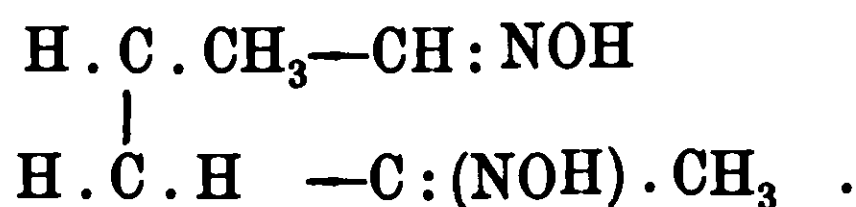
L'analisi condusse a numeri corrispondenti alla formola:

$$C_6H_{12}N_2O_2 \quad ,$$

che è quella della diossima cheto-aldeidica corrispondente al metadimetilpirrolo.

La reazione avviene senza dubbio nel modo ordinario:

$$\begin{array}{l} CH_3C = CH \text{——} \\ \;\;| \\ \;CH = C(CH_3) \end{array} \!\!>\! NH + \begin{array}{l} H_2NOH \\ H_2NOH \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad H \\ CH_3 \,.\, C = CH \,.\, \dot{N} \,.\, OH \\ \qquad\;\; | \\ \;\; H \,.\, C = C(CH_3) \,.\, N \,.\, OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \dot{H} \end{array} \;,$$

ed al composto ossimico spetta probabilmente la costituzione

$$\begin{array}{l} H \,.\, C \,.\, CH_3\text{—}CH : NOH \\ \quad\; | \\ H \,.\, C \,.\, H \quad \text{—}C : (NOH) \,.\, CH_3 \end{array} \quad .$$

0,1898 gr. di sostanza dettero 0,3476 gr. di CO_2 e 0,1468 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
C	49,94	50,00
H	8,59	8,33

Esso corrisponderebbe all'*aldeide dell'acido α-metillevulinico*:

$$CH_3 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH(CH)_3 \,.\, CHO \quad ,$$

dalla quale per azione dell'ammoniaca si otterrà probabilmente il metadimetilpirrolo.

La diossima α-metillevulinica, chiameremo così il nuovo prodotto, è solubile nell'acqua e nell'alcool, poco solubile nell'etere, ed ha tutte le proprietà delle ossime. Riduce facilmente la soluzione alcalina rameica ed il nitrato d'argento ammoniacale. In principio

questo reattivo dà un precipitato giallastro, il quale dopo pochi minuti annerisce completamente, rivestendo le pareti del vaso di uno strato d'argento speculare.

Esso forma un *composto sodico.* S' è già detto che la diossima non viene estratta dall'etere dalle sue soluzioni negli idrati alcalini, il composto metallico, che si forma in questo modo, è solubilissimo nell'acqua e per ottenerlo allo stato solido è necessario operare in soluzione di etere anidro. Trattando la soluzione eterea della ossima, con la quantità corrispondente a due molecole di etilato sodico, sospeso nell'etere anidro, si ottiene subito un precipitato giallastro oltremodo deliquescente. Per purificarlo lo si discioglie nell'alcool assoluto e lo si riprecipita con etere anidro. La materia filtrata rapidamente e seccata nel vuoto sull'acido solforico, è una polvere biancastra, che esposta all'aria va in deliquescenza, colorandosi in giallo-bruno.

L'analisi della sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante, dette numeri che concordano sufficientemente con la formula del *composto disodico.*

$$CH_3 . C(NO . Na) . CH_2 . CH(CH_3) . CH(NO . Na) .$$

0,5126 gr. di materia dettero 0,3782 gr. di Na_2SO_4.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{10}Na_2N_2O_2$
Na	23,90	24,46

La quantità di ossima α-metillevulinica ottenuta dal metadimetilpirrolo ascende al 55 per cento del pirrolo impiegato.

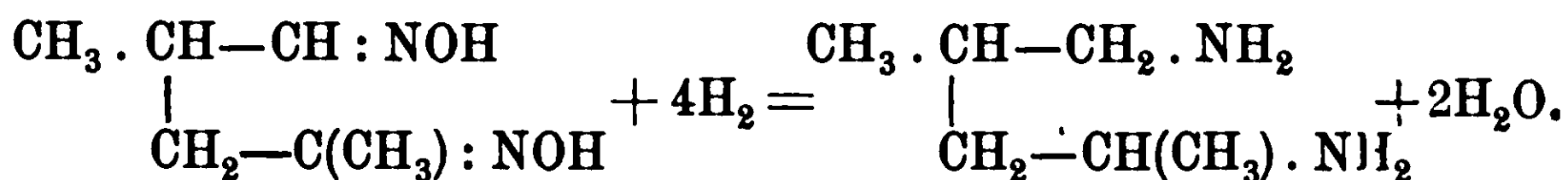
Riduzione della diossima α-metillevulinica.

La costituzione dell'ossima ottenuta dal metadimetilpirrolo viene confermata dal suo comportamento coll'idrogeno nascente, che si svolge dall'alcool per azione del sodio.

Come dalla succindialdossima e dalla acetonilacetondiossima si ottengono rispettivamente la tetrametilendiammina e la dimetiltetrametilendiammina, in cui i due metili sono disposti simmetricamente, si può in modo analogo preparare dalla α-metillevulindios-

sima una dimetiltetrametilendiammina, nella quale i due metili hanno nella molecola una posizione assimmetrica.

La reazione è la seguente:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH-CH : NOH \\ \quad | \\ \quad CH_2-C(CH_3) : NOH \end{array} + 4H_2 = \begin{array}{l} CH_3 . CH-CH_2 . NH_2 \\ \quad | \\ \quad CH_2-CH(CH_3) . NH_2 \end{array} + 2H_2O.$$

La metillevulindiossima venne trattata in soluzione d' alcool assoluto, impiegando per una parte di composto 40 parti d'alcool, con sodio metallico, prima a freddo e poi a caldo, fino a saturazione. Il prodotto, sciolto nell' acqua, venne distillato in corrente di vapor acqueo; il distillato alcoolico contiene segnatamente ammoniaca, mentre il nuovo alcaloide passa assieme all' acqua. La soluzione acquosa della base venne convertita in cloridrato e svaporata a secchezza. Per togliere la maggior parte di ammoniaca, il residuo, molto colorato, venne esaurito con alcool e dopo lo svaporamento di questo, venne rimessa in libertà la base per distillazione con un eccesso di potassa. L' alcaloide, deacquificato nel modo ordinario, passa principalmente fra 170-178^0 ed ha il suo punto di ebollizione a 175^0. È un liquido senza colore, che fuma all'aria ed ha un odore penetrante e disaggradevole.

La base venne quindi trasformata in ossalato e questo purificato mediante una serie di cristallizzazioni dall' alcool. A tale scopo si sciolge il sale nell'acqua o nell' alcool diluito bollente e si precipita la soluzione con alcool assoluto, in cui l' ossolato è quasi insolubile. Per raffreddamento si ottengono aghetti bianchi, che si fanno cristallizzare dall'alcool lievemente acquificato.

L'ossalato di αβ'-dimetiltetrametilendiammina forma piccoli aghetti finissimi, che fondono con decomposizione a 244^0. È solubilissimo nell' acqua ed attira l' umidità atmosferica, per cui è necessario pesarlo in vasi chiusi.

L'analisi condusse a numeri corrispondenti alla formola:

$$C_4H_6(CH_3)_2(NH_2)_2 . C_2H_2O_4$$

I. 0,1893 gr. del sale, seccato a 100^0, dettero 0,3224 gr. di CO_2 e 0,1540 gr. di H_2O;

II. 0,1475 gr. dello stesso composto svolsero 17,6 cc. d' azoto, misurato a 15^0,8 ed a 757,7 mm..

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_6H_{16}N_2 . C_2H_2O_4$
C	46,45	—	46,60
H	9,04	—	8,74
N	—	13,94	13,59

Il *cloroplatinato* si ottiene dalla soluzione del cloridrato per precipitazione con cloruro platinico. Forma dei cristallini giallo-ranciati, notevolmente solubili nell'acqua bollente.

L'analisi dette i numeri richiesti dalla formola seguente: 0,2180 gr. di sostanza dettero 0,0804 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_6H_{18}N_2)PtCl_6$
Pt	36,88	37,01

Il *cloroaurato* si ottiene in forma di aghi gialli raggruppati, svaporando nel vuoto la soluzione del cloridrato con cloruro d'oro. È solubilissimo nell'acqua.

Non possiamo affermare con certezza se nella riduzione della metillevulindiossima si formi, oltre alla diammina descritta, qualche altro alcaloide, che potrebbe essere la pirrolidina corrispondente. In ogni modo la quantità di quest' ultimo non può essere assai rilevante.

Dai due dimetilpirroli si possono ottenere mediante le reazioni da noi scoperte le due diammine corrispondenti. Noi crediamo che per non dare luogo a confusione e per evitare nomi troppo complicati, convenga riferire le due basi ai due pirroli a cui corrispondono ed alla tetrametilendiammina o putrescina.

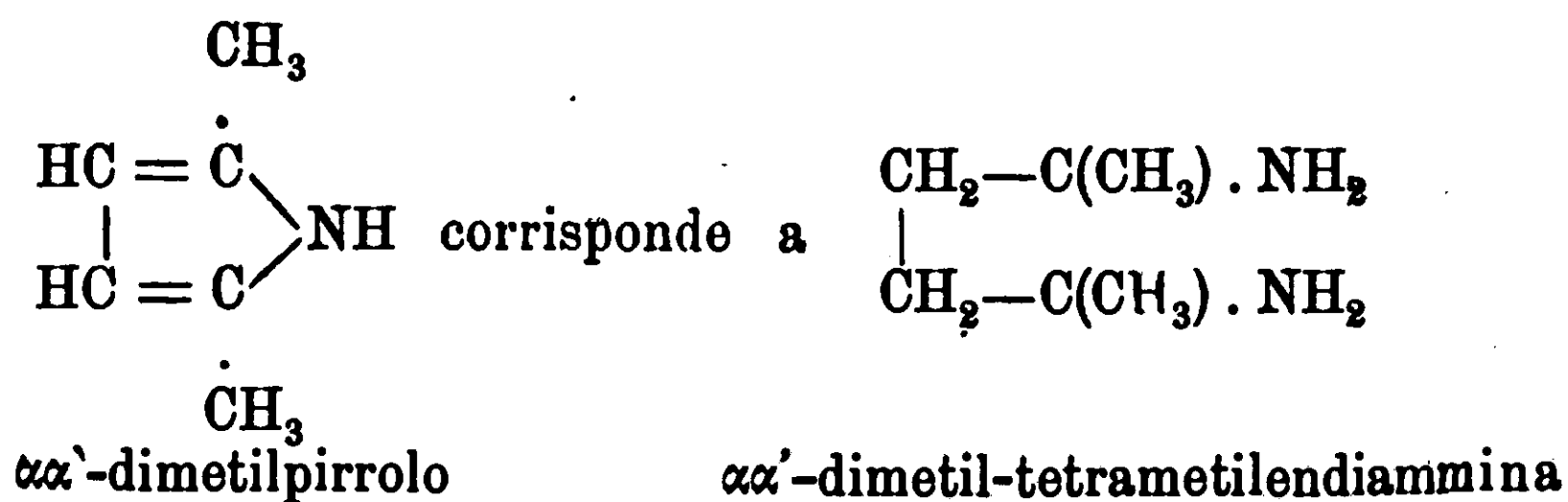
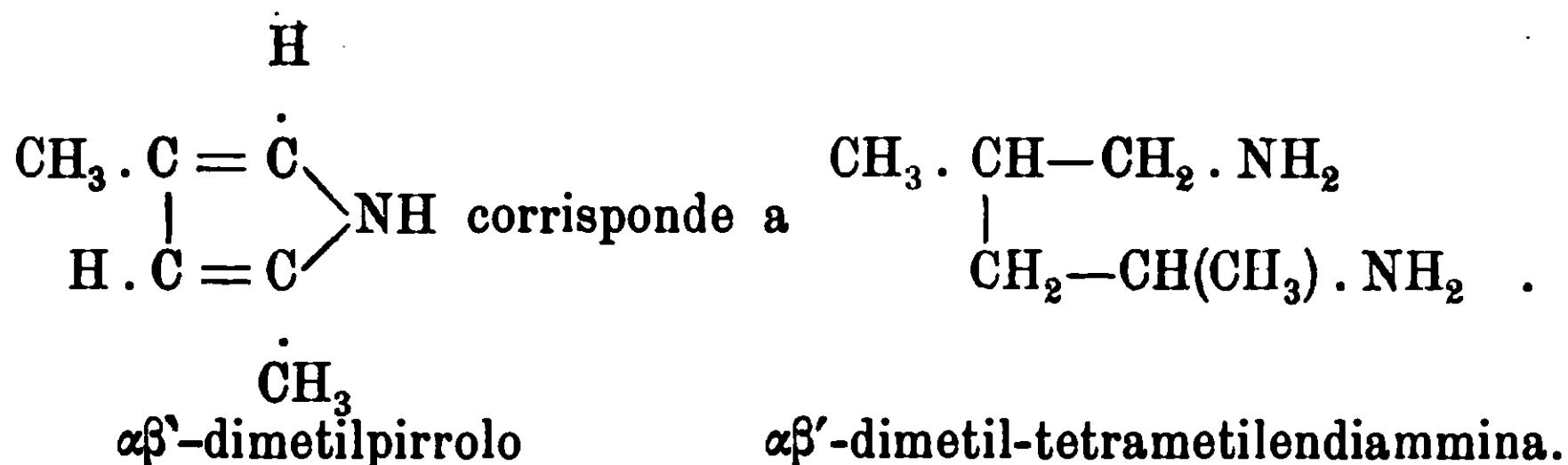
I due alcaloidi sarebbero da chiamarsi:

αα'-dimetil-tetrametilendiammina (*αα'-dimetilputrescina*) e
αβ'-dimetil-tetrametilendiammina (*αβ'-dimetilputrescina*).

$$\begin{array}{l} \qquad CH_3 \\ HC = C \diagdown \\ \;| \qquad\quad > NH \\ HC = C \diagup \\ \qquad CH_3 \end{array} \quad \text{corrisponde a} \quad \begin{array}{l} CH_2-C(CH_3) . NH_2 \\ | \\ CH_2-C(CH_3) . NH_2 \end{array}$$

αα'-dimetilpirrolo αα'-dimetil-tetrametilendiammina

$$
\begin{array}{ll}
\text{H} & \\
\cdot & \\
CH_3 . C = C\diagdown & \\
\quad | \qquad\quad > NH & \\
H . C = C\diagup & \\
\cdot & \\
CH_3 &
\end{array}
\quad \text{corrisponde a} \quad
\begin{array}{l}
CH_3 . CH-CH_2 . NH_2 \\
\quad | \\
CH_2-CH(CH_3) . NH_2 \;.
\end{array}
$$

$\alpha\beta'$-dimetilpirrolo $\alpha\beta'$-dimetil-tetrametilendiammina.

Lo studio di quest'ultimo alcaloide sarà continuato.

IV.

Azione dell'idrossilammina sull'$\alpha\alpha'$-metilfenilpirrolo.

Per studiare l'influenza di radicali fenici sul modo di comportarsi dei derivati del pirrolo nella trasformazione ossimica, abbiamo fatto delle esperienze col *$\alpha\alpha'$-metilfenilpirrolo e col $\alpha\alpha'$-difenilpirrolo.* Ci era già noto, per gli infruttuosi tentativi fatti in questo laboratorio dal signor Angelo Angeli, che il *tetrafenilpirrolo* non viene decomposto dalla idrossilammiua, e ci è sembrato interessante ricercare se i pirroli secondari, contenenti soltanto uno o due residui fenici resistessero ugualmente all' azione dell' idrossilammina. Dalle esperienze che descriviamo nel presente capitolo risulta, che solamente il metilfenilpirrolo dà l'ossima corrispondente, sebbene in piccola quantità, mentre invece il difenilpirrolo si comporta come il tetrafenilpirrolo, rimanendo inalterato.

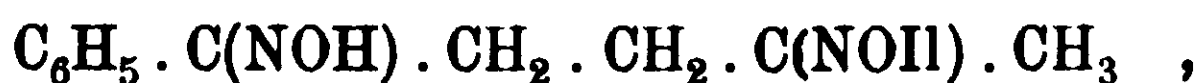
L'$\alpha\alpha'$-metilfenilpirrolo venne preparato col metodo di Paal (1), riscaldando l'acetofenonacetone con ammoniaca alcoolica. Il pirrolo da noi impiegato fondeva a 101°,5.

La reazione venne eseguita nel modo più volte indicato, bollendo il pirrolo con cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico in soluzione alcoolica, nelle proporzioni impiegate negli altri casi. — La decomposizione del metilfenilpirrolo avviene stentatamente ed il rendimento di prodotto ossimico non supera il 25 per cento del pirrolo impiegato, anche prolungando l'ebollizione del miscuglio per 20 ore.

Per separare l'ossima formatasi dalla grande quantità di me-

(1) Berl. Ber. 18, 370.

tilfenilpirrolo rimasto inalterato, conviene, dopo avere, come negli altri casi, distillato l'alcool a b. m., riprendere il residuo solido con una soluzione diluita di potassa e filtrare il liquido alcalino dal pirrolo che rimane indisciolto. Acidificando il filtrato con acido acetico si ottiene un intorbidamento lattiginoso, che dopo qualche tempo si trasforma in un precipitato cristallino, colorato in giallo rossastro. Il composto solido venne purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito con aggiunta di nero animale. Dopo una serie di cristallizzazioni si ottengono aghetti bianchi, spesso raggruppati, che fondono a 108°, Essi hanno la composizione della *diossima dell'acetofenonacetone*.

$$C_6H_5 . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . C(NOH) . CH_3 \quad ,$$

che non era stata preparata fin' ora.

I. 0,1485 gr. di materia svolsero 17 cc. d'azoto, misurati a 14° e 744,7 mm..

II. 0,1790 gr. di materia produssero 21 cc. d'azoto, misurati a 15° e 760,5 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	
N	13,37	13,83	13,59

Per determinare con esattezza la natura del composto ossimico ottenuto dall' αα-metilfenilpirrolo, abbiamo creduto necessario preparare la diossima dell'acetofenonacetone direttamente da quest'ultimo, per compararla col prodotto derivante dal pirrolo.

La diossima dell'acetofenonacetone non è stata finora ottenuta, C. Paal (1) preparò soltanto la monossima che fonde a 122-123°. Trattando una soluzione di acetofenonacetone nell' alcool diluito, con la quantità di cloridrato di idrossilammina corrispondente a due molecole per una del dichetone e con l' equivalente di una molecola di carbonato sodico anidro, si forma dopo breve tempo un'abbondante cristallizzazione di aghi, i quali dopo circa 24 oro si ridisciolgono spontaneamente nel liquido alcoolico. Separando

(1) Berl. Ber. 16, 2868.

a tempo la materia solida, è facile dimostrare, che essa non è altro che la monoossima di Paal. La soluzione alcoolica, che si ottiene dopo un lungo riposo, contiene invece la diossima.

Per separarla dal liquido si tratta a caldo il prodotto della reazione con acqua fino a leggiero intorbidamento e si lascia quindi raffreddare. In principio si depono in piccola quantità una materia oleosa, ed il liquido, liberato da questa per filtrazione, dà in fine una materia solida e cristallina, che si purifica bollendola, in soluzione d'alcool diluito, con nero animale e facendola cristallizzare più volte dall'alcool diluito bollente. Il prodotto, ottenuto in questo modo, fonde a 108° ed ha tutte le proprietà dell'ossima preparata dall' *αα'*-metilfenilpirrolo.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola sopraindicata.

I. 0,1950 gr. di materia dettero 0,4584 gr. di CO_2 e 0,1262 gr. di H_2O;

II. 0,1613 gr. di materia svolsero 18,6 cc. d'azoto misurato a 14°,6 ed a 768,7 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	
C	64,11	—	64,08
H	7,19	—	6,80
N	—	13,87	13,59

L'acetofenonacetondiossima è solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nell'etere ed è quasi insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico. Il benzolo la scioglie difficilmente. Gli alcali caustici la sciolgono facilmente, dalle sue soluzioni alcaline precipita nuovamente per aggiunta di acidi diluiti.

Noi abbiamo trattato con idrossilammina, nel modo consueto, anche alcuni eteri di acidi pirrolcarbonici, però senza ottenere il corrispondente derivato ossimico. Nè l'etere metilico dell' *acido α-carbopirrolico* nè quello dietilico dell'*acido metadimetilpirroldicarcarbonico* agiscono con l'idrossilammina.

Bologna. Laboratorio di chimica generale. Luglio 1890.

Sulla sintesi del c-etilpirrolo;

nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 26 ottobre 1890*).

In un lavoro pubblicato l' anno scorso (1) è stato dimostrato, che per azione del joduro di etile sul composto potassico del pirrolo si formano, oltre al n-etilpirrolo, diversi altri prodotti fra i quali merita maggior interesse un c-etilpirrolo.

Più tardi proseguendo le ricerche su tale argomento (2) ho dato una dettagliata descrizione dei composti che si ottengono per azione dell' anidride acetica sul c-etilpirrolo in presenza di acetato di soda fuso.

Lo studio dei derivati acetilici aveva principalmente lo scopo di stabilire l' identità di questo etilpirrolo, ottenuto mediante il joduro etilico, con quello avuto da Dennstedt e Zimmermann (3) per azione della paraaldeide sul pirrolo in presenza di cloruro di zinco; i risultati delle mie esperienze non furono però sufficienti a risolvere la questione, che dovetti lasciare sospesa per deficienza di materiale.

Quest'anno avendo avuto occasione di preparare nuove quantità di prodotto, volli ritornare sull'argomento e trasformare il derivato acetilico, ottenuto nel modo già descritto l' anno scorso, nel derivato cinnamilico il quale meglio si presta, per le sue proprietà fisiche bene definite, ad uno studio comparativo.

Per azione dell' anidride acetica sul c-etilpirrolo si formano principalmente due prodotti; quello in cui il radicale negativo è sostituito all' idrogeno imminico bolle fra 200° e 240°, mentre l'altro, che contiene l' acetile legato ad un atomo di carbonio, ha il punto di ebollizione a 245-255°.

(1) G. Ciamician e C. U. Zanetti, " Sopra una sintesi diretta degli omologhi del pirrolo ". R. Acc. Lincei, vol. V (1° sem. 5 — Gazz. Chim. XIX. 90 — Berl. Ber. XXII, 659.

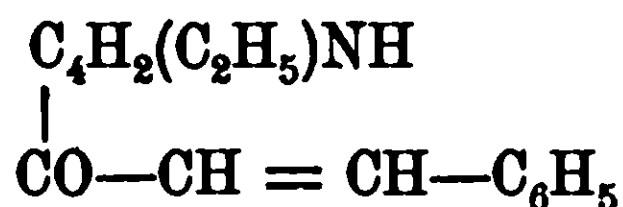
(2) C. U. Zanetti, " Azione dei joduri di etile e di propile sul composto potassico del pirrolo ". R. Acc. Lincei, V (1° sem.) 567; Gazz. Chim. XIX. 290. Berl. Ber. XXII, 2515.

(3) Berl. Ber. XIX, 2189.

Quest' ultima frazione (gr. 2,50) venne riscaldata a ricadere con una uguale quantità di aldeide benzoica e 30 cc. di potassa acquosa ($d = 1,27$); dopo un'ebollizione di mezz'ora circa, al liquido alcalino sovrastava uno strato oleoso, denso, colorato in giallo scuro, il quale per raffreddamento si rapprese in una massa semisolida. Siccome eravi un poco di aldeide benzoica in eccesso, la separai dal prodotto della reazione distillando con vapore acqueo. Dopo questo trattamento, lo strato oleoso si solidificò per raffreddamento, formando una massa cristallina, la quale venne lavata con acqua fino a che i liquidi di lavaggio non davano più reazione alcalina.

Il composto così ottenuto è fortemente colorato, ma si purifica con facilità facendolo cristallizzare ripetutamente dall' alcool bollente. Esso si presenta in aghetti gialli, splendenti, i quali fondono a 150°.

All'analisi diedero risultati concordanti con quelli richiesti dalla formula:

$$\begin{array}{l} C_4H_2(C_2H_5)NH \\ | \\ CO—CH = CH—C_6H_5 \end{array}$$

gr. 0,1984 di sostanza dettero gr. 0,5828 di CO_2 e gr. 0,1220 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
C	80,09	80,00
H	6,82	6,66

Questa sostanza è insolubile nell'acqua, solubile nell' alcool bollente e nell' etere. Trattando la sua soluzione alcoolica con una soluzione di nitrato d'argento nell' alcool ed aggiungendo qualche goccia di ammoniaca alcoolica si ottiene, per aggiunta di molta acqua, il composto argeutico, sotto forma di precipitato giallo voluminoso.

Questi caratteri corrispondono perfettamente con quelli del composto cinnamilico preparato dall' etilpirrolo di Dennstedt e Zimmermann, e perciò si deve ammettere che i due c-etilpirroli, ottenuti per diverse vie, sono identici.

Nel seguente specchietto riunisco i caratteri dei composti in questione onde renderne più facile la comparazione:

	c-ETILPIRROLO ottenuto dal pirrolo con paraaldeide	c-ETILPIRROLO ottenuto dal composto potass. del pirrolo con joduro di etile.
Etilpirrolo . . .	Ponto di ebollizione: 163-165°	Punto di ebollizione della frazione analizzata: 160-170° (la massima parte bolle a 160°-165°).
Derivato acetil.	Punto d'ebollizione: 249-250°. Punto di fusione: 47°.	Punto d'ebollizione: 245°-255° Punto di fusione: 44°.
Deriv. cinnam.	Aghetti gialli splendenti. Punto di fusione: 149-150°.	Aghetti gialli splendenti. Punto di fusione: 150°.

Per azione del joduro etilico sul composto potassico del pirrolo si forma perciò un solo c-etilpirrolo e precisamente quello che è stato preparato da Dennstedt e Zimmermann per azione della paraaldeide sul pirrolo in presenza di cloruro di zinco.

Le differenze che sembravano esistere fra i derivati acetilici preparati l'anno scorso (1), derivano senza dubbio da impurità, che non si possono eliminare per mezzo della semplice distillazione frazionata.

Il miglior mezzo per caratterizzare i pirroli superiori è dunque quello di trasformarli nei derivati cinnamilici, e questo metodo, proposto ultimamente dal Dennstedt (2), ha servito anche nel mio caso a risolvere la questione.

Bologna. Laboratorio di chimica generale. Luglio 1890.

(1) R. Acc. Lincei, vol. V (1° sem.) 569. — Gazz. chim. XIX, 294.— Berl. Ber. XXI, 2518.

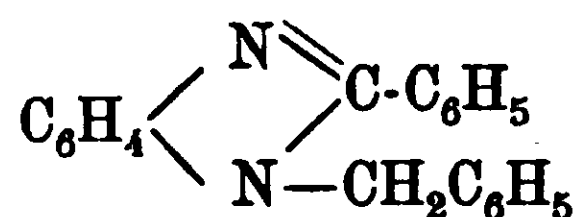
(2) Berl. Ber. XXII, 1924.

Sul comportamento delle aldeidi rispetto agli ortoamidofenoli;

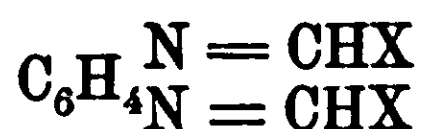
di G. MAZZARA e A. LEONARDI.

(*Giunta il 6 novembre 1890*).

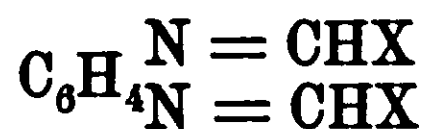
Hinsberg (1), volendo spiegare la reazione fra le aldeidi aromatiche e gli ortodiamidoderivati , reazione che dà luogo ai benzilbenzenilcomposti

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} N \ge C\text{-}C_6H_5 \\ N - CH_2C_6H_5 \end{matrix}$$

scoperti da Ladenburg (2) e da lui chiamati aldeidine, ammise che l'aldeide aromatica funzionasse come un miscuglio d'una molecola di alcool e d'una molecola di acido.

Più tardi (3), avendo l'A. provato che il detto miscuglio, nelle condizioni in cui si generano le aldeidine, non ha veruna azione sui diamidocomposti, venne nell'idea che l'aldeide benzoica agendo sul diamido producesse dapprima un composto dibenzilidenico

$$C_6H_4{}^{N = CHX}_{N = CHX}$$

che per la sua instabilità, anche alla temperatura ordinaria, si trasformava nel benzilbenzenilderivato.

Alla formazione di questo derivato intermedio dibenzilidenico in parte si oppone, come è stato provato dall'A. stesso, la stabilità che offre al calore la benzilidenanilina, $C_6H_5N = CHC_6H_5$, ed in parte il fatto che le aldeidi grasse, trattate parimenti coi diamidoderivati, oltre a produrre composti alchilati, i quali, secondo l'A., deriverebbero sempre da composti dietilidenici

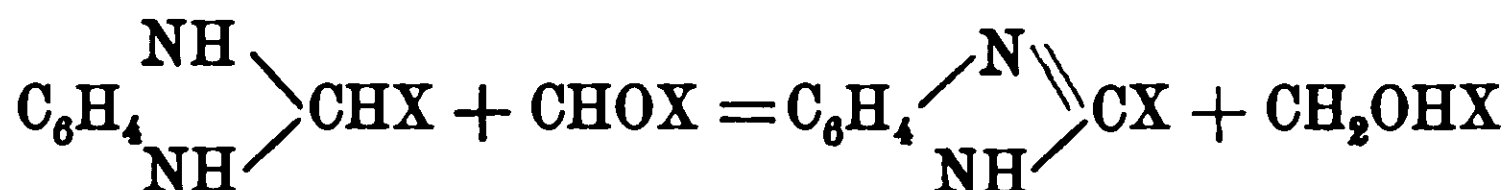
$$C_6H_4{}^{N = CHX}_{N = CHX}$$

ne ingenerano ancora di quelli non alchilati, la cui formazione

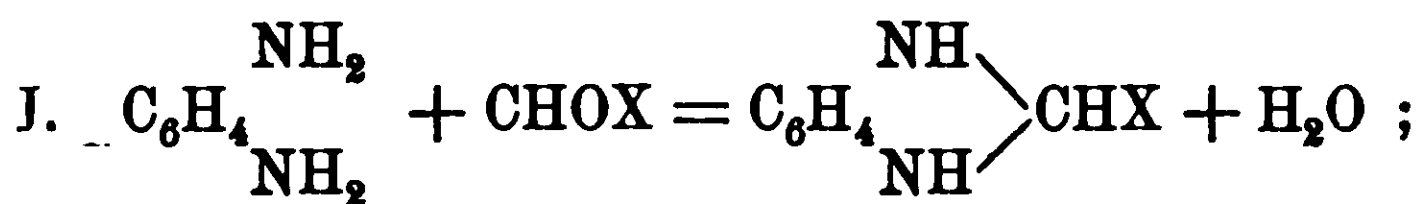
(1) Berichte d. ch. Ges. XIX, 2025.
(2) „ „ X, 1126.
(3) „ „ XX, 1586.

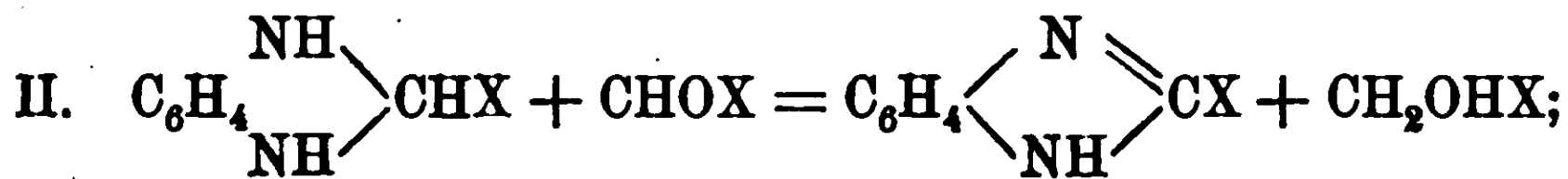
non potendosi evidentemente dedurre dai composti intermedii sopracitati, portò Hinsberg a considerarli come derivanti da composti della formola

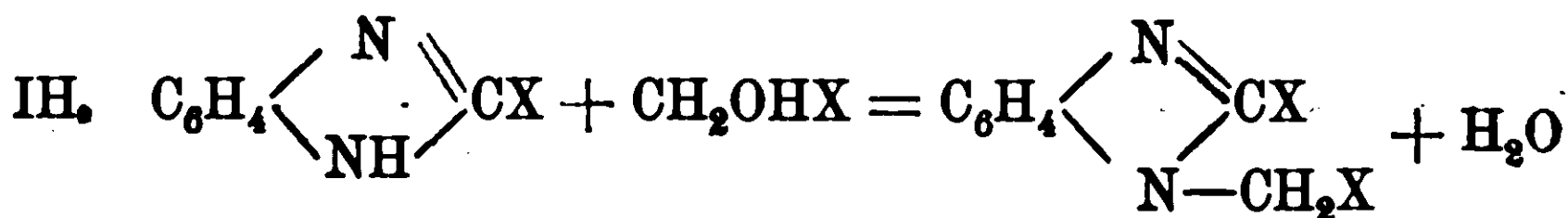
$$C_6H_4{NH \atop NH}CHX$$

i quali ultimi, per l'azione successiva di una seconda molecola di aldeide, formano l'alcool e l'anidrobase

$$C_6H_4{NH \diagdown \atop NH \diagup}CHX + CHOX = C_6H_4{\diagup N \diagdown\!\!\diagdown \atop \diagdown NH \diagup}CX + CH_2OHX$$

Noi abbiamo creduto non privo d' interesse lo studiare l'azione delle aldeidi aromatiche sui diamidofenoli, ed i risultati ottenuti, che fanno oggetto di questa nota, ci portano ad ammettere che la reazione fra le aldeidi, sia grasse che aromatiche, ed i diamidoderivati degli idrocarburi aromatici debba avvenire in tre tempi; nel primo una molecola di aldeide agisce sopra una molecola di diamidocomposto formando

$$\text{I.}\quad C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + CHOX = C_6H_4{NH \diagdown \atop NH \diagup}CHX + H_2O\ ;$$

nel secondo, per l' azione successiva d' una molecola di aldeide si ottiene l'anidrobase

$$\text{II.}\quad C_6H_4{NH \diagdown \atop NH \diagup}CHX + CHOX = C_6H_4{\diagup N \diagdown\!\!\diagdown \atop \diagdown NH \diagup}CX + CH_2OHX;$$

nel terzo tempo infine l' alcool formatosi reagisce dando l'anidrobase alchilata

$$\text{III.}\quad C_6H_4{\diagup N \diagdown\!\!\diagdown \atop \diagdown NH \diagup}CX + CH_2OHX = C_6H_4{\diagup N \diagdown\!\!\diagdown \atop \diagdown N{-}CH_2X \diagup}CX + H_2O$$

Nel caso delle aldeidi grasse la reazione si limita per lo più al secondo tempo.

Azione dell'aldeide benzoica sul diamidotimol.

Gr. 10 di cloridrato di diamidotimol vennero riscaldati a bagno ad olio e per dieci ore con gr. 8 di aldeide benzoica in un tubo d'assaggio.

La reazione si manifesta già al di sotto di 100° con sviluppo di acido cloridrico, e si completa elevando la temperatura a 120-130°. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione fu fatto digerire con acido cloridrico diluito per liberarlo dal diamidotimol non trasformato. La massa rimasta indisciolta, separata dalla soluzione acida e lavata, venne trattata con ammoniaca diluita, ed indi purificata cristallizzandola varie volte dall' alcool ordinario bollente. — Si ottennero così dei lunghi aghi setacei, di un colore bianco tendente al giallo, fusibili a 152°.

La base si scioglie a caldo nell'etere di petrolio, dal quale, col raffreddamento e a seconda della concentrazione delle soluzioni, si separa anche in piccoli romboedri gialli. — È solubilissima, anche a freddo, nel benzolo. — Le soluzioni presentano una debole fluorescenza.

È insolubile negli idrati alcalini, che non la decompongono neanche a caldo. Del pari si comporta cogli acidi diluiti.

Il cloridrato che si ottiene direttamente, trattando la base pura con acido cloridrico, è pochissimo solubile nell' acqua bollente; si scioglie a caldo nell'alcool, dal quale si depone col raffreddamento in pagliette splendenti bianche.

All'analisi la base diede i seguenti risultati:

gr. 0,3482 di sostanza diedero gr. 0,223 di acqua e gr. 1,0848 di anidride carbonica.

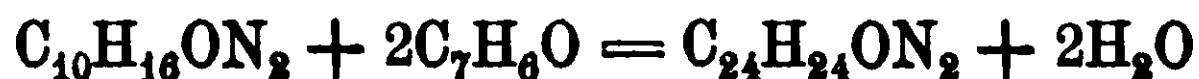
Vale a dire su cento parti:

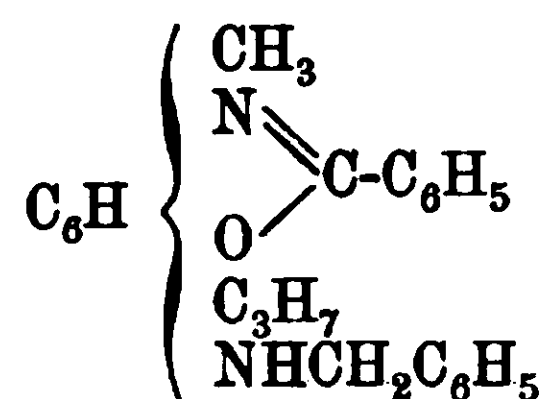
	trovato
H	7,11
C	80,87

Per la formola $C_{24}H_{24}ON_2$ si richiedono:

H	6,74
C	80,89

La reazione perciò avviene secondo l'equazione seguente:

$$C_{10}H_{16}ON_2 + 2C_7H_6O = C_{24}H_{24}ON_2 + 2H_2O$$

Per le esperienze sottocitate verremo a dimostrare che questo composto è benzilamidobenzamidotimol

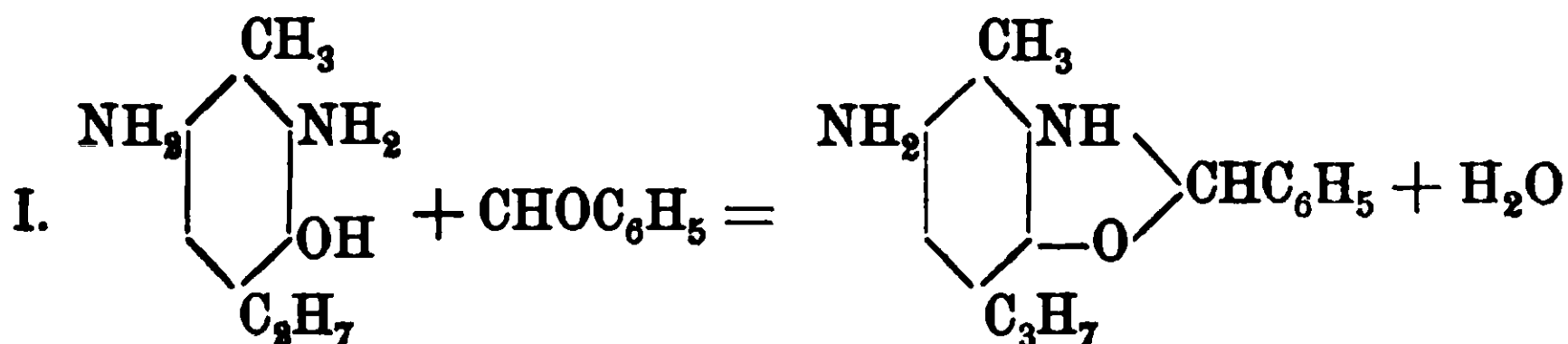
$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \diagdown \\ \quad \rangle C\text{-}C_6H_5 \\ O \diagup \\ C_3H_7 \\ NHCH_2C_6H_5 \end{array} \right.$$

giacchè si può ottenere anche per l'azione del cloruro di benzile sopra l'amidobenzamidotimol.

Azione del cloruro di benzile sul benzamidotimol.

Una molecola di amidobenzamidotimol, ottenuto da uno di noi (1) colla riduzione del dinitrotimolato di benzoile, venne riscaldata per molte ore, a bagno ad olio e a 120-130^0, con una molecola di cloruro di benzile.

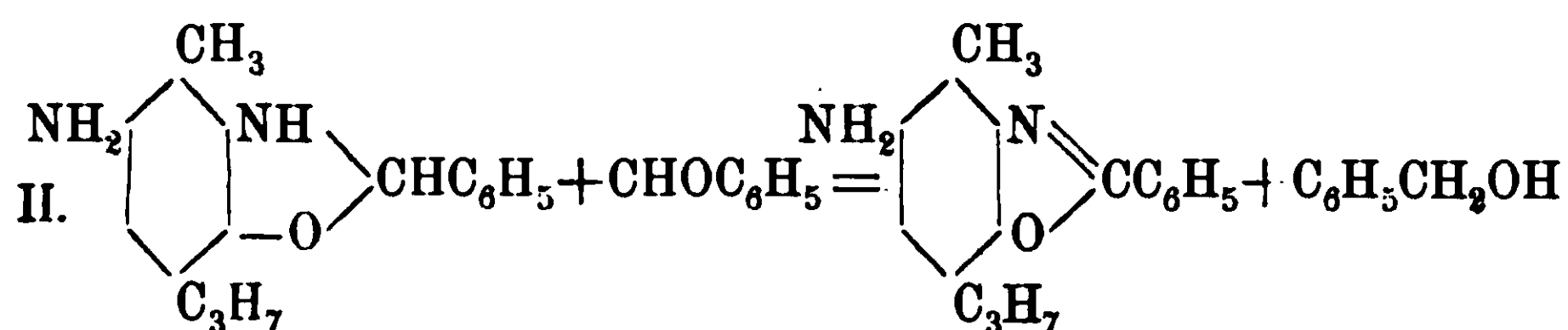
Dopo raffreddamento il prodotto della reazione si trattò con ammoniaca diluita, indi si purificò cristallizzandolo dall'alcool o dall'etere di petrolio. Si sono così ottenuti dei cristalli che per la loro struttura, pel colore e pel punto di fusione si sono trovati identici a quelli ottenuti per l'azione dell'aldeide benzoica sul diamidotimol.

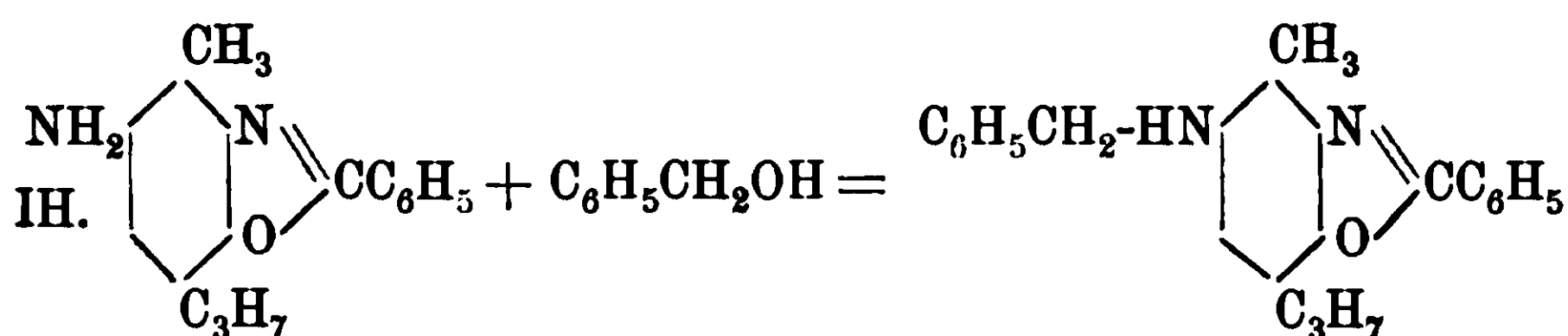
La formazione di questo benzilbenzenilderivato, per l'azione del cloruro di benzile sull'amidobenzamidotimol, ci porta a credere che l'aldeide benzoica col diamidotimol dia luogo anzitutto alla seguente reazione:

$$\text{I.} \quad C_6H(CH_3)(NH_2)(NH_2)(OH)(C_3H_7) + CHOC_6H_5 = C_6H(CH_3)(NH_2)\left(\begin{array}{l} NH \diagdown \\ \quad\; \rangle CHC_6H_5 \\ O \diagup \end{array}\right)(C_3H_7) + H_2O$$

e su questo prodotto intermedio, analogo a quello che è stato supposto da Hinsberg nell'azione delle aldeidi grasse sugli orto-

(1) Gazz. chim. XX, 142.

diamidoderivati, agisce una seconda molecola di aldeide dando luogo a questa seconda reazione:

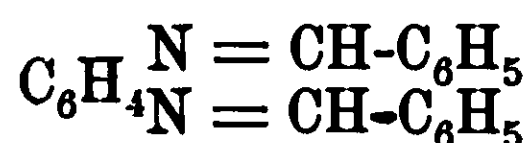
$$\text{II.}\quad \underset{C_3H_7}{\overset{CH_3}{NH_2 \, C_6H}}\begin{matrix} NH \\ -O \end{matrix}\!\!>CHC_6H_5 + CHOC_6H_5 = \underset{C_3H_7}{\overset{CH_3}{NH_2 \, C_6H}}\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\!\!\gg CC_6H_5 + C_6H_5CH_2OH$$

Infine l' alcool formatosi agendo sul gruppo NH_2 dà acqua e benzilbenzenilderivato

$$\text{III.}\quad \underset{C_3H_7}{\overset{CH_3}{NH_2 \, C_6H}}\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\!\!\gg CC_6H_5 + C_6H_5CH_2OH = C_6H_5CH_2\text{-}HN\,\underset{C_3H_7}{\overset{CH_3}{C_6H}}\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\!\!\gg CC_6H_5$$

Dal confronto delle tre fasi di questa reazione colle ricerche di Ladenburg e di Hinsberg si viene a dimostrare che il metadiamidotimol ha pel suo ossidrile lo stesso comportamento degli ortodiamidocomposti, cioè che l' ossidrile funziona come un gruppo NH_2.

Questa analogia di comportamento ci induce a credere che nella reazione delle aldeidi cogli ortodiamidobenzoli si formino, come prodotti intermedii, sostanze della formola

$$C_6H_4\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}CHX$$

e che la formazione del benzenilcomposto derivi da questo e non da un derivato dibenzilidenico

$$C_6H_4\begin{matrix} N = CH\text{-}C_6H_5 \\ N = CH\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

come era stato supposto da Hinsberg.

Il composto da noi descritto, essendo un benzenilamidoossiderivato, differisce dai benzilbenzenildiamido in ciò che esso non ha l' alchilo nel gruppo benzenilico, mentre i secondi ve lo contengono.

Parma. Istituto di Chimica Generale della R. Università. Nov. 1890.

Sul metodo sperimentale di Ladenburg per distinguere le ortodiammine dai loro isomeri;

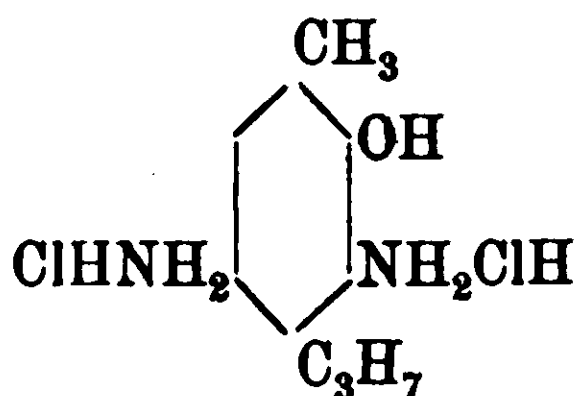
di G. MAZZARA ed A. LEONARDI.

(*Giunta il 6 novembre 1890*).

Nella precedente comunicazione dimostrammo che il cloridrato del diamidotimol, riscaldato con aldeide benzoica, sviluppa acido cloridrico, giacchè esso, per la posizione del suo ossidrile orto rispetto ad un NH_2, si comporta come un ortodiamido producendo un benzenilcomposto. Tale sviluppo avviene già a 100°.

Si constatò ancora che il cloridrato del diamidocarvacrol, della seguente costituzione:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \text{(anello benzenico con } OH,\ NH_2ClH,\ ClHNH_2,\ C_3H_7) \end{array}$$

CH₃ — OH — NH₂ClH — C₃H₇ — ClHNH₂

ed il cloridrato dell' ortoamidofenol, quando vengano scaldati con aldeide benzoica, sviluppano, già a 100°, gas acido cloridrico, il che probabilmente si deve alla formazione dei corrispondenti benzenilderivati.

Ladenburg (1) distingue un ortodiammina dagli isomeri, fondandosi sullo sviluppo di acido cloridrico, che avviene allorchè si scaldi a 100° con aldeide benzoica.

Ora, da quanto precedentemente è stato descritto, si deduce che la reazione di Ladenburg è estensibile agli ortoamidofenoli, come pure a quei diamidòfenoli, che, pure avendo i gruppi NH_2 non in posizione orto fra di loro, hanno l' ossidrile orto rispetto ad un gruppo amido.

Perciò si deve concludere, in seguito alle ricerche fatte, che la reazione di Ladenburg non è, come si credeva, caratteristica delle diammine.

Parma. Istituto di Chimica Generale della R. Università. Nov. 1890.

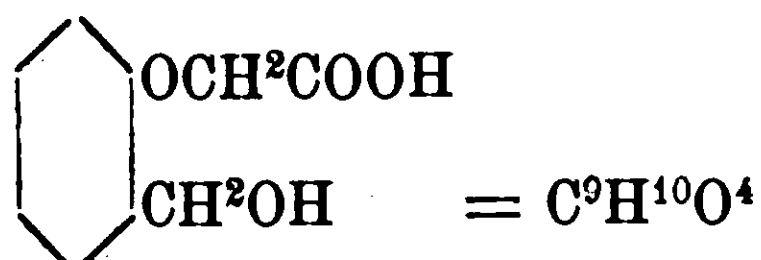
(1) Berichte d. ch. Ges. XI, 600.

Acido saligeninossiacetico;

nota di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta il 20 novembre 1890*).

Acido saligeninossiacetico

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH^2COOH \\ CH^2OH \end{cases} = C^9H^{10}O^4$$

Dietro proposta del chiariss. prof. Chiozza feci agire sulla saligenina sodata l'acido monocloroacetico come per ottenere l'acido fenilossiacetico dal fenol , ottenuto dal prof. Giacosa (1). Feci reagire nel rapporto di 1 mol. di saligenina + 1 mol. di acido monocloroacetico in presenza di 2 molecole di NaOH d. 1,3. Neutralizzai prima l' acido con una parte della soluzione sodica, nel rimanente feci sciogliere la saligenina, indi mescolai le due soluzioni.

Portai dapprima la miscela a bagno-maria, procurando sempre di agitare; infine, quando la massa incominciò a solidificarsi, scaldai a fuoco diretto. Dopo poco tempo tutto il liquido si rapprese in una massa solida dura. La reazione avviene verso i 108^0, per cui provai anche a scaldare la miscela a bagno di olio fra 108-110^0, nel qual modo ottenni anche maggior rendimento (2). Adoperai gr. 31 di saligenina, gr. 23,5 di ac. monocloroacetico e gr. 22 di NaOH.

La massa solida ottenuta, sciolta poi nella più piccola quantità d' acqua la trattai colla quantità calcolata di H^2SO^4 diluito per mettere in libertà tutto l' acido formatosi, il quale, fatto cristallizzare dall' acqua, si deposita in belle lamine bianche splendenti unite che fondono alla temperatura di 120^0.

Questi cristalli sottoposti all' analisi mi diedero i seguenti risultati :

(1) Journal für praktische Chemie [2] **19**, 396.

(2) Si deve sempre osservare che durante il riscaldamento la miscela si mantenga leggermente alcalina, che se diventa acida, subito il prodotto si resinifica.

Gr. 0,2535 dı sostanza mi diedero gr. 0,5492 di CO^2 e gr. 0,1253 di H^2O, per cui

$$C\ \% = 59,08$$
$$H\ \% = 5,49$$

Questi risultati conducono perfettamente alla formola prevista dell'acido saligeninossiacetico $C^9H^{10}O^4$ pel quale si calcola:

$$C\ \% = 59,34$$
$$H\ \% = 5,49$$

Le soluzioni del sale sodico o potassico di quest' acido precipitano col $(CH^3COO)^2Pb$, col $CaCl^2$ e col $AgNO^3$ neutro; non precipitano col $BaCi^2$. I sali di Pb e di Ca si ottengono polverulenti e, come il sale di Ag, facilmente si colorano in giallo alterandosi appena si tenta di riscaldarli anche sospesi in acqua.

Il sale di Ag, $C^9H^9O^4Ag + 2H^2O$ cristallizza con due molecole d'acqua di cristallizzazione di cui la prima la perde facilmente e la seconda con difficoltà, mentre il sale incomincia ad ingiallire e si altera.

Analizzato questo sale d'Ag ottenni i seguenti risultati:

Gr. 0,3676 di sale mi diedero gr. 0,1201 di Ag metallico, per cui:

	trovato	calcolato per $C^9H^9O^4Ag+2H^2O$
Ag % =	32,67	33,23

Etere metilico. — Trattando il sale di Ag secco sospeso in poco etere solforico con CH^3I ottenni un etere quasi solido che non potei distillare neppur nel vuoto senza che si alteri. Purificatolo dall'etere stesso ed analizzato ottenni i seguenti risultati:

I. gr. 0,2662 di sostanza mi diedero gr. 0,6186 di CO^2 e gr. 0,1376 di H^2O;

II. gr. 0,2732 di sostanza mi diedero gr. 0,6338 di CO^2 e gr. 0,1367 di H^2O.

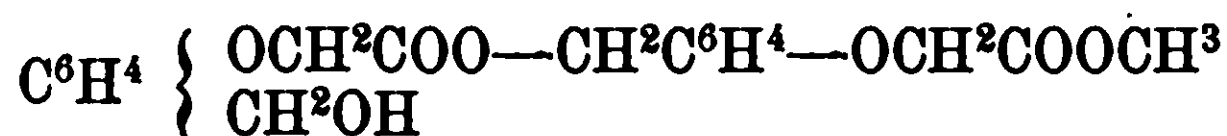
Per cui:

	I.	II.
C % =	63,37	63,26
H % =	5,74	5,55

Questi risultati conducono alla formola $C^{19}H^{20}O^{7}$ per la quale si calcola :

$$C\ \%_0 = 63,33$$
$$H\ \%_0 = 5,55$$

A questo composto si potrebbe attribuire la formola di costituzione :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OCH^2COO—CH^2C^6H^4—OCH^2COOCH^3 \\ CH^2OH \end{array} \right.$$

Di questo mio modo di vedere ho un po' di conferma nel modo di formazione del composto che ora descriverò.

Prodotto fusibile a 140⁰.—L'acido saligeninossiacetico scaldato in stufa in corrente d'aria secca fra 100-108⁰ perde una molecola di acqua e si trasforma in un composto di aspetto del caramele che fonde a 140⁰.

Infatti gr. 0,5724 di acido saligeninossiacetico scaldato per dieci ore in stufa fra 100-108⁰ diminuirono di gr. 0,0537, per cui:

trovato	calcolato
$H^2O\ \%_0 = 9,38$	$H^2O\ \%_0 = 9,88$

Questo composto sottoposto all' analisi mi diede i seguenti risultati :

gr. 0,2597 di sostanza mi diedero gr. 0,6249 di CO^2 e gr. 0,1157 di H^2O, per cui:

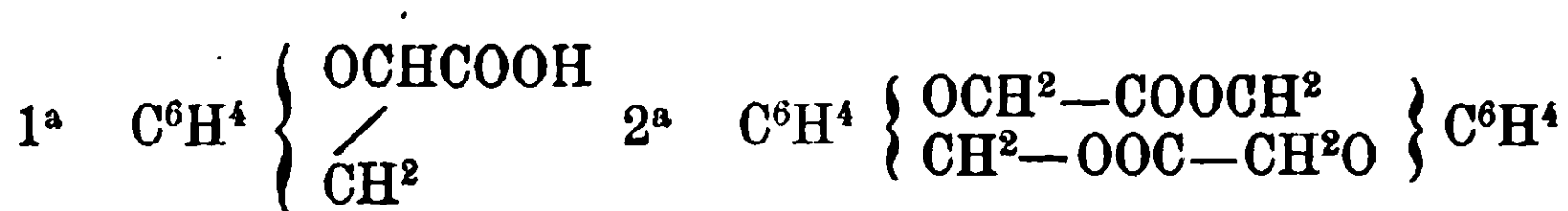
$$C\ \%_0 = 65,62$$
$$H\ \%_0 = 4,95$$

Questi risultati conducono alla formola $C^9H^8O^3$ oppure alla formola doppia $C^{18}H^{16}O^6$ che sono precisamente la formola dell'acido saligeninossiacetico $C^7H^{10}O^4$ meno una molecola di acqua, e per le quali si calcola :

$$C\ \%_0 = 65,85$$
$$H\ \%_0 = 4,87$$

Questo composto è insolubile in tutti i solventi ordinari ed è solubile solamente a caldo nella NaOH o KOH; per cui volendolo

rappresentare con una formola di costituzione, non sarebbero, a parer mio, possibili che le due seguenti:

$$1^a \quad C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OCHCOOH \\ \diagup \\ CH^2 \end{array} \right. \qquad 2^a \quad C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OCH^2-COOCH^2 \\ CH^2-OOC-CH^2O \end{array} \right\} C^6H^4$$

Ac. idrocumarilico.

Ora l'acido idrocumarilico fonde a 116°,5 e non a 140° e poi è un acido poco solubile in acqua, ma facilmente in alcool ed etere ciò che non è del mio composto.

Non resterebbe quindi per questo prodotto fusibile a 140° che la 2ª formola soprascritta.

Di questo composto però come dell'etere metilico sopradescritto intendo presto di occuparmene ancora onde porre bene in chiaro la loro costituzione.

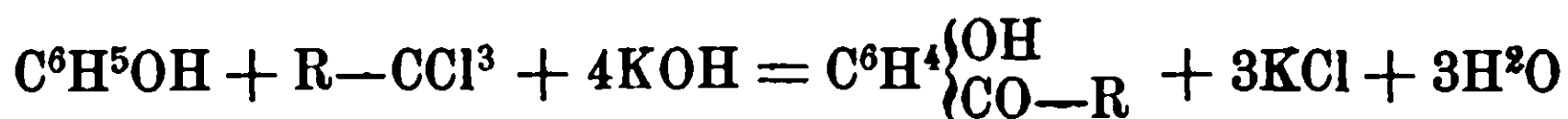
Milano. Laboratorio di Chimica Organica della R. Scuola Superiore di Agr.

Azione del metilcloroformio sul fenol in presenza di KOH e NaOH;

nota di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta il 20 novembre 1890*).

L' egregio prof. Chiozza mi pregò, circa due anni fa, di studiare le condizioni onde poter generalizzare la reazione con cui si ottengono le ossialdeidi per azione del cloroformio sui fenoli in presenza di KOH, generalizzarla nel senso che si dovesse ottenere nel nostro caso degli ossichetoni, secondo la seguente equazione generale:

$$C^6H^5OH + R-CCl^3 + 4KOH = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO-R \end{array} \right. + 3KCl + 3H^2O$$

ove al posto di R s' intende un radicale qualunque. I risultati dei vari tentativi fatti in diverse condizioni non corrisposero alle aspettative, e mi condussero alle conclusioni che dirò in appresso.

Feci parecchie prove, adoperando sempre gr. 5 di fenolo + gr. 8 di metilcloroformio e soluzione acquosa di NaOH o di KOH in leggiero eccesso della quantità voluta, adoperandola prima al 10 e poi al 20 % sia scaldando per due giorni a refrigerante a ricadere e con pressione da 10 a 15 cent., sia in tubo chiuso mediante riscaldamento, alcuni fra 100-110°, altri fra 110-120° ed altri fra 120-130°.

In tutti i casi ottenni gli stessi prodotti, ma in quantità maggiore, scaldando per 14-16 ore in tubo chiuso fra 120-125° e con soluzione di KOH dal 40-50 %. Feci pure alcune operazioni adoperando KOH alcoolica, ma ottenni gli stessi risultati in minori proporzioni.

Il liquido risultante di colore oscuro e fortemente alcalino, dopo di averlo diluito con metà il suo volume d'acqua, e distillato la parte di metilcloroformio rimasta inalterata, lo esaurii con etere, come pure dopo di averlo leggermente acidificato con H^2SO^4 diluito.

Nel residuo dell'estratto acido non riconobbi altro che fenol. Dal residuo dell'estratto etereo alcalino invece ottenni una parte cristallizzata in lamine mista ad un liquido nerastro di odor grato. Questi cristalli, solubilissimi in etere, sono poco solubili in alcool diluito, specialmente a freddo, per cui potei separarli facilmente in belle lamine sottili e splendenti, fusibili a 95-96°; punto di fusione che mantengono anche dopo parecchie cristallizzazioni e dopo una prima fusione.

Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2994 di sostanza diedero gr. 0,8672 di CO^2 e gr. 0,1777 di H^2O.

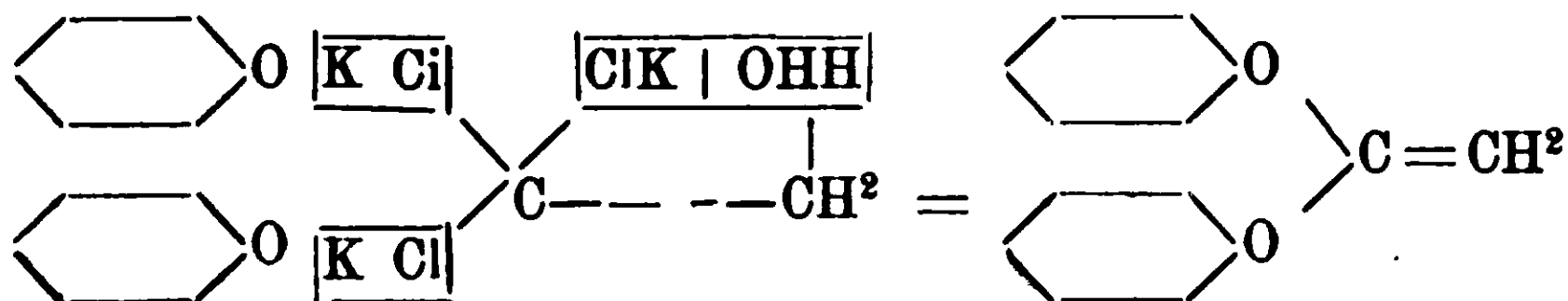
$$C\ \% = 78,99$$
$$H\ \% = 6,59$$

Questi risultati conducono alla formola $C^{11}H^{12}O^2$ per la quale si calcola:

$$C\ \% = 79,24$$
$$H\ \% = 5,66$$

Questi cristalli sono insolubili in KOH e non formano composto colla fenilidrazina, ciò che fece credere che in questo com-

posto non vi fosse presenza nè del gruppo acetonico, nè dell'ossidrile fenico. Questi dati mi indussero ad ammettere la formola del *difenato etilidenico:*

$$\begin{array}{l} \text{O}\ |\text{K Cl}| \qquad |\text{ClK}\ |\ \text{OHH}| \\ \qquad\qquad \diagdown\diagup \qquad\quad | \\ \qquad\quad \diagup \text{C}—\ —\ —\text{CH}^2 \\ \text{O}\ |\text{K Cl}| \end{array} = \begin{array}{l} \text{O} \\ \quad \rangle \text{C}=\text{CH}^2 \\ \text{O} \end{array}$$

Questa previsione mi fu confermata dai seguenti fatti:

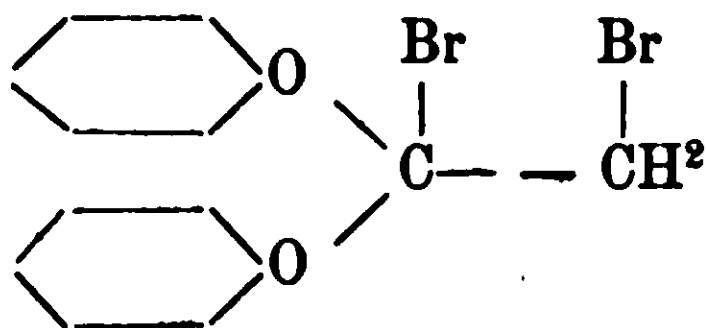
Trattata una parte della soluzione alcoolica di questo composto con acqua di bromo ottenni (senza aver notato nessuno sviluppo di HBr) un composto cristallizzato in lamino sottili, splendenti e gialliccie, ohe fonde a 125°.

Di questo composto, dopo averlo purificato, ne determinai il bromo ed ottenni il seguente risultato:

gr. 0,2272 di sostanza diedero gr. 0,2310 di AgBr, per cui

$$\text{Br}\ {}^0/_0 = 43{,}26$$

Questo risultato conduce pure alla formola soprascritta con due atomi di bromo, che sostituiscono la doppia legatura, cioè alla formola:

$$\begin{array}{l} \text{O} \qquad \text{Br} \qquad \text{Br} \\ \quad \diagdown \quad | \qquad\quad | \\ \qquad \text{C}—\ —\ \text{CH}^2 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

per la quale si calcola Br $^0/_0 = 43{,}01$.

E che i due atomi di bromo sostituiscano la doppia legatura ne ottenni conferma, facendo bollire per due ore circa una parto di questo composto bromurato con etilato sodico; facendo poi evaporare l'alcool, ripigliando il residuo con acqua e trattando la soluzione acquosa, previamente acidificata con NHO^3, con $AgNO^3$. Ottenni infatti un precipitato caseoso e giallognolo di AgBr.

Il composto bromurato diede ancora all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2702 di sostanza diedero gr. 0,446 di CO^2 e gr. 0,089 di H^2O.

$$\text{C}\ {}^0/_0 = 45{,}01$$
$$\text{H}\ {}^0/_0 = 3{,}65$$

I quali risultati conducono precisamente al composto sopramenzionato, pel quale si calcola:

$$C\ \% = 45{,}16$$
$$H\ \% = 3{,}22$$

— Il liquido odoroso di colore rosso scuro che accompagna il difenato etilidenico, distillato nel vapor d' acqua, non essendomi riuscito distillarlo nel vuoto, il prodotto estratto con etere ed essiccato sopra H^2SO^4, diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2584 di sostanza diedero gr. 0,6671 di CO^2 e gr. 0,1522 di H^2O.

$$C\ \% = 70{,}41$$
$$H\ = 6{,}51$$

Questi risultati conducono alla formola $C^8H^8O^2$ per la quaie si calcola:

$$C\ \% = 70{,}58$$
$$H\ \% = 5{,}88$$

formola che corrisponderebbe all' *ortoossiacetofenone*, ma non riuscii ad ottenere composto nè colla fenilidrazina, nè coli' idrossilamina, ciò che dovrebbe dare un simile composto. Trattata una parte del composto sciolto in alcool metilico diluito con amalgama di sodio, ottenni marcatissimo l'odore di essenza di rose, e ottenni un residuo solido che si deposita pure in lamine splendenti.

N.B. La piccola quantità del prodotto m' impedì di procedere oltre nelle mie ricerche su questi composti. Spero però di potervi ritornare sopra confortando queste ricerche col modo di comportarsi del bicloruro di etilidene nelle identiche condizioni del metilcloroformio scaldato però in tubo chiuso fra 170-180°.

Milano. Laboratorio del Prof. Körner nella R. Scuola Sup. di Agricoltura.

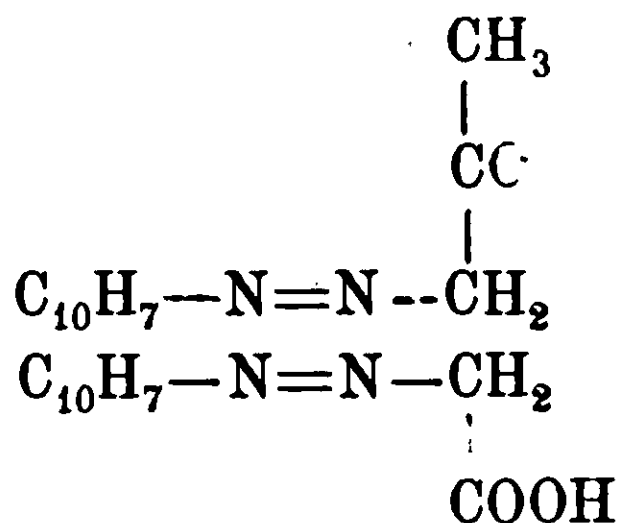
Sugli acidi α-e β-naftilazoacetacètici e loro derivati;

di G. ODDO.

(*Giunta il 27 novembre 1890*).

V. Meyer nel 1877 (1) ed il suo discepolo J. Züblin (2) nel 1878, avendo ottenuto e studiato gli acidi azobenzolacetacetico ed azo-toluolacetacetico, osservarono che non subiscono le note decomposizioni acida e chetonica dell'etere acetacetico.

Occupandomi dell' influenza delle catene laterali sulla stabilità delle molecole nelle sostanze ricche di azoto, ho voluto ricercare se introducendo invece del radicale della benzina e del toluene il radicale della naftalina avessi potuto ottenere quegli sdoppiamenti. I fatti hanno confermato le mie vedute teoriche e son riuscito così a preparare questi due tipi importanti :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_{10}H_7-N{=}N-CH_2 \\ C_{10}H_7-N{=}N-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

di azocomposti misti, con catena laterale una della serie aromatica e l'altra della serie grassa, e di queste nel primo caso con funzione chetonica, nel secondo con funzione acida.

Espongo per ora i risultati sperimentali, riservandomi di svolgere in seguito ampiamente le vedute teoriche che mi guidano in questo ed altri lavori, già iniziati, quando avrò raccolto una maggior copia di fatti nuovi.

Descriverò i corpi nell'ordine con cui si ottengono e perciò incomincio dall' :

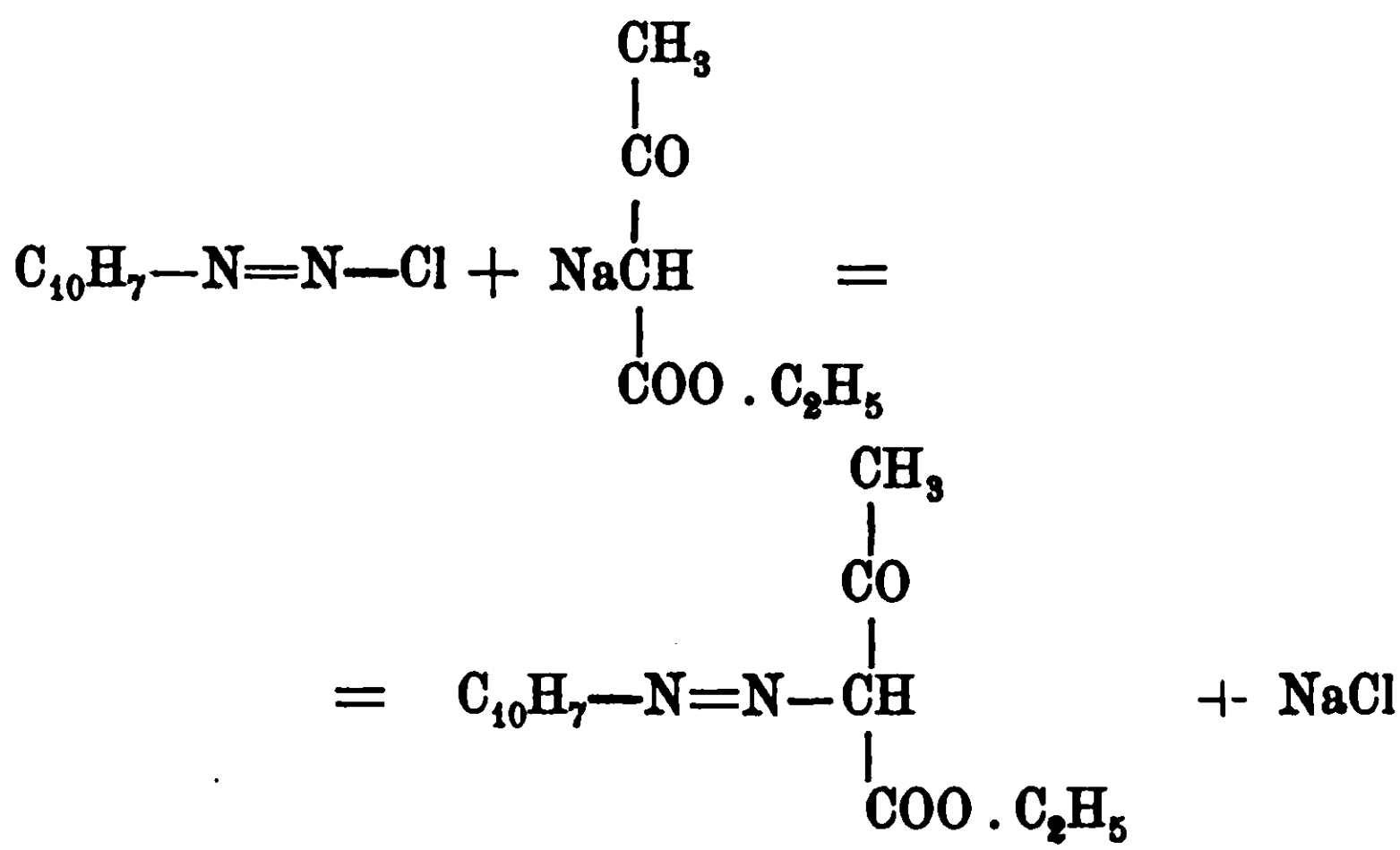
Etere etilico dell'acido α-naftilazoacetacetico.

Si ottiene facendo agire 1 molecola di cloruro di α-diazonafta-

(1) Berichte der deuts. X, 2075.
(2) » » XI, 1417.

lina con una molecola del composto potassico dell' etere acetacetico.

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$C_{10}H_7-N=N-Cl + NaCH(COCH_3)(COO.C_2H_5) = C_{10}H_7-N=N-CH(COCH_3)(COO.C_2H_5) + NaCl$$

Il cloruro di α-diazonaftalina fu preparato, usando le cure esposte in altra memoria (1), facendo agire a freddo 1 mol. in decigrammi di nitrito sodico su 1 mol. in dgr. di α-naftilammina in sospensione in 2 mol. in dgr. di HCl; il tutto disciolto in poca acqua (circa 100 cmc.). Per avere una soluzione limpida si filtra.

Il composto sodico dell'etere acetacetico si prepara, come è noto, sciogliendo 1 mol. di etere acetacetico in 1 mol. di potassa disciolta in acqua.

Quando le due soluzioni limpide vengono a contatto si forma un' intensa colorazione gialla, che poi diventa giallo-rossastra e rossobruna, e compaiono dei fiocchi che galleggiano. Ordinariamente non si formano nemmeno tracce di resina; ma se pur ve ne ha resta aderente alle pareti del vaso.

Si filtra, si lascia asciuttare la massa (che osservata al microscopio si mostra un insieme di piccolissimi cristalli) all' aria e poscia si cristallizza ripetutamente con alcool ed acqua (2:1) in presenza di carbone animale.

All'analisi:

gr. 0,1774 di sostanza fornirono gr. 0,4376 di CO_2 e gr. 0,0993 di H_2O.

(1) Gazzetta chim. 20, 631.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7=N-N-CH(COCH_3)COO.C_2H_5$
C	67,27	67,60
H	6,22	5,63

Il rendimento è quasi teorico.

L'etere etilico dell'acido α-naftilazoacetacetico ha colorito giallo canario, splendore serico, è molto leggiero e voluminoso. Al microscopio i cristalli si presentano sotto forma di tavolette rettangolari gialle allungate. Fonde a 93-94° (temperatura non corretta) senza decomporsi. È solubilissimo in alcool, etere, benzina, meno solubile nella ligroina, insolubile anche a caldo nell' acqua.

Il suo comportamento con la potassa varia con la concentrazione di questa e la temperatura. Talvolta a caldo si scioglie in parte, ma per raffreddamento si formano dei fiocchi gialli abbondanti di α-naftilazoacetone, che descriverò in seguito; altre volte (in soluzione più concentrata di KOH) si scioglie completamente e da questa soluzione con HCl precipitano dei fiocchi giallo-chiari, che sono, come pare, $C_{10}H_7-N=N-CH_2-COOH$

α-naftilazoacetone.

Di molta maggiore importanza sia per le mie vedute teoriche che per la natura del corpo che si ottiene è la decomposizione chetonica dell'etere descritto.

L'α-naftilazoacetone si può preparare o dall'etere etilico descritto, puro, ovvero direttamente aggiungendo una certa quantità di soluzione di potassa al 10 % al prodotto della reazione del cloruro di α-diazonaftalina sul composto potassico dell'etere acetacetico e riscaldando a bagno maria sino a circa 100°. Il precipitato abbondante rosso cupo, che si ottiene col raffreddamento, si raccoglie sul filtro, si lascia asciuttare all' aria e poscia si cristallizza dall'alcool un po' diluito con acqua, in presenza di carbone animale. Dopo parecchie cristallizzazioni il corpo è perfettamente puro.

All'analisi elementare:

gr. 0,2965 di sostanza fornirono gr. 0,7955 di CO_2 e gr. 0,1610 di H_2O.

	trovato°/₀	calcolato por $C_{10}H_7—N{=}N—\underset{}{CH_2}$ (con $CH_3—CO—$ sul CH_2)
C	73,18	73,58
H	6,03	5,66

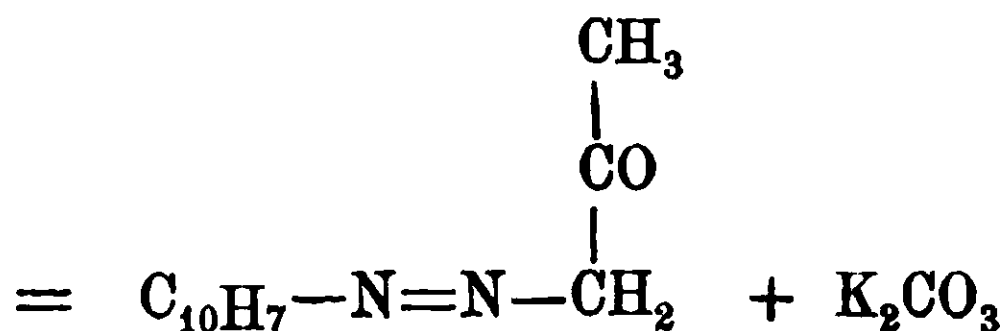
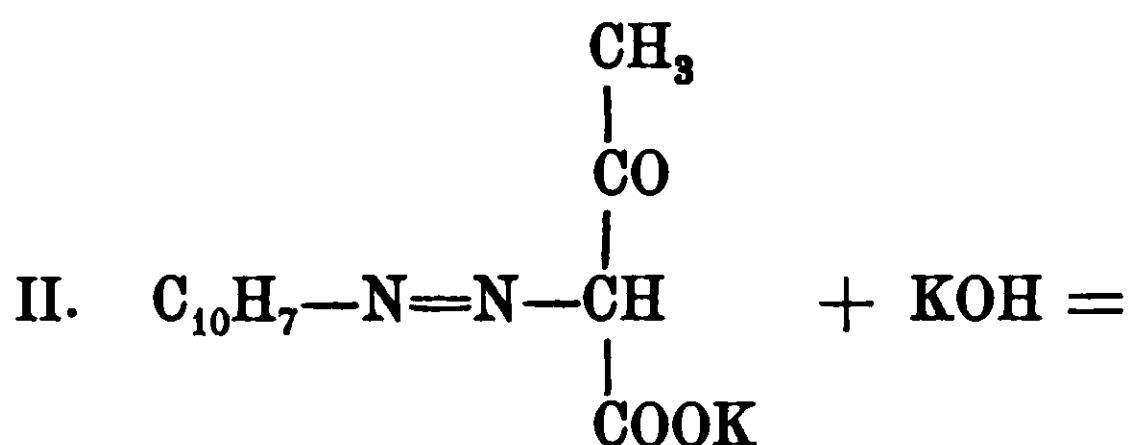
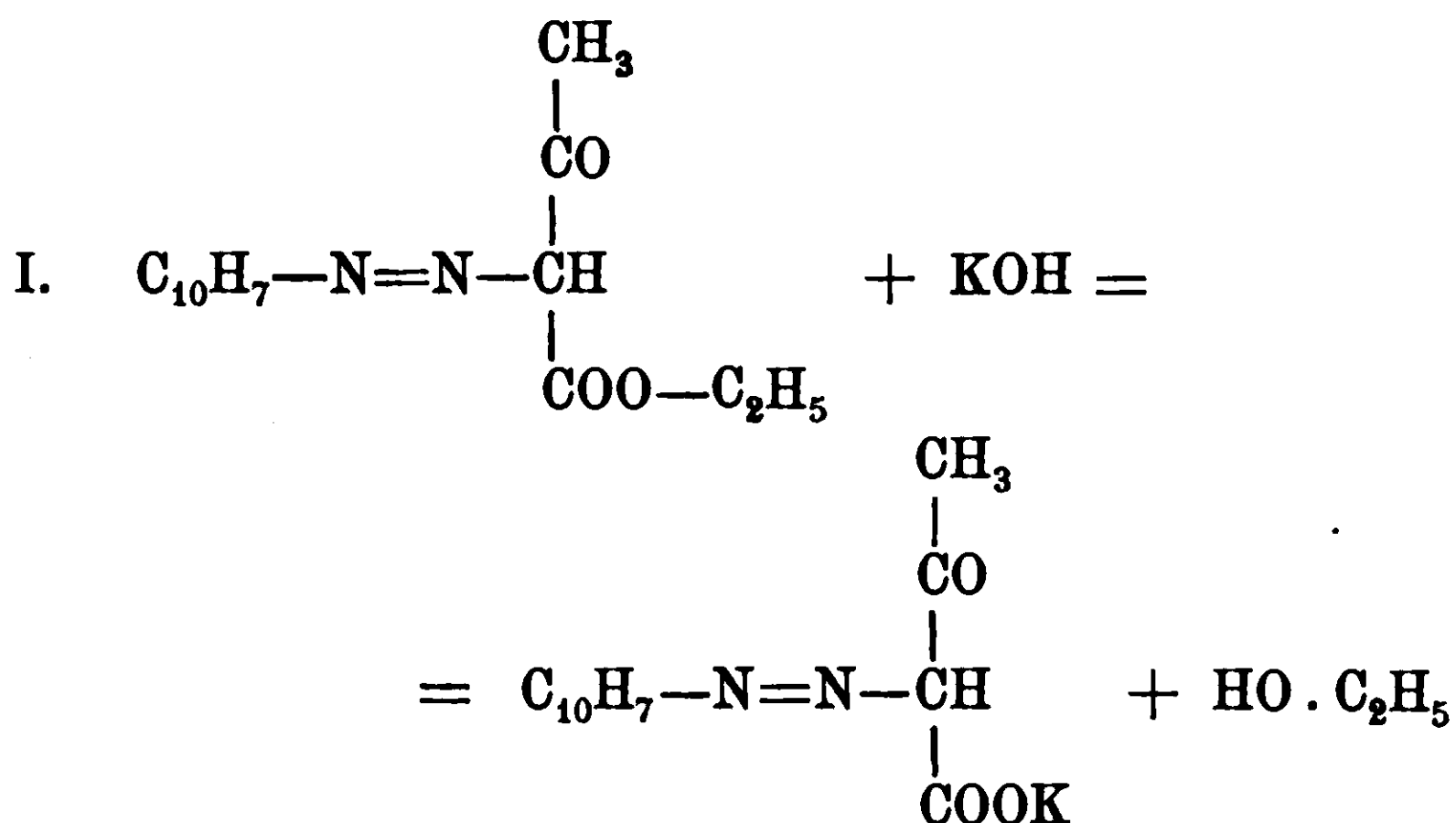
Svaporando le acque madri dopo il trattamento con potassa ed aggiungendo al residuo HCl ho riconosciuta la presenza dell'anidride carbonica.

Lo sdoppiamento dell' etere etilico si può rappresentare con le seguenti due equazioni:

$$\text{I.}\quad C_{10}H_7—N{=}N—\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ COO—C_2H_5 \end{array} + KOH =$$

$$= C_{10}H_7—N{=}N—\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ COOK \end{array} + HO\,.\,C_2H_5$$

$$\text{II.}\quad C_{10}H_7—N{=}N—\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ COOK \end{array} + KOH =$$

$$= C_{10}H_7—N{=}N—\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \end{array} + K_2CO_3$$

L'α-naftilazoacetone, cristallizzato dall'alcool diluito con acqua, si presenta al microscopio in bei prismi quadrangolari allungati, taluni arborescenti, di colorito giallo-dorato. Fonde senna decom-

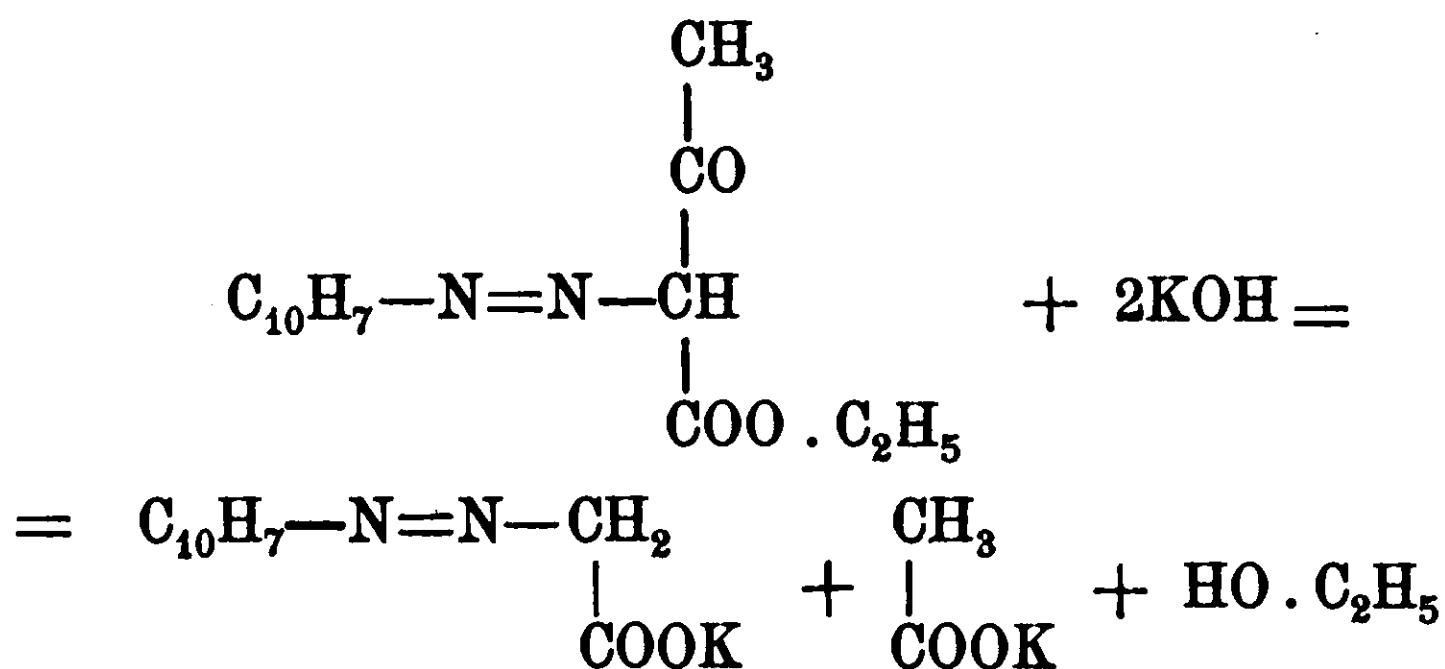
porsi a 158-160°. È solubilissimo in alcool, meno solubile in etere, benzina e ligroina. Bollito in tubo da saggio con soluzione di potassa resta inalterato.

Acido α-naftilazoacetico.

Quando si trattano le acque madri, da cui si è ricavato l'α-naftilazoacetone per l' azione della KOH sull' etere descritto, con HCl precipitano talvolta dei fiocchi gialli voluminosi, che si ridisciolgono nella KOH. Il prodotto grezzo ottenuto dall'etere etilico puro fonde a 135-140°. Non sono riuscito però finora, per l'angustia del tempo, a trovare le condizioni in cui si ba il miglior rendimento, per ottenerne una buona quantità per l'analisi.

Evidentemente però non può trattarsi in questo caso dell' ac. α-naftilazoacetacetico, il cui punto di fusione dovrebbe esser circa a 200°. Pare quindi che assieme allo sdoppiamento acetonico (che è il più costante) avvenga pure in piccola parte quello acido, secondo l'equazione:

$$\begin{array}{r} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_{10}H_7-N=N-CH \\ | \\ COO\,.\,C_2H_5 \end{array} + 2KOH =$$

$$= \begin{array}{c} C_{10}H_7-N=N-CH_2 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + HO\,.\,C_2H_5$$

Ma su questo riferirò con dettagli in altra comunicazione, non potendo per ora occuparmene.

Non sono riuscito ancora per l' azione della KOH sull' etere ad ottenere allo stato libero l' acido α-naftilazoacetacetico. Usando Na_2CO_3 invece di KOH l' etere resta inalterato. L' acido α-naftilazoacetacetico si comporta quindi come l'acido acetacetico: stabile nei suoi eteri, si decompone quando si cerca d'isolarlo. La catena laterale $C_{10}H_7-N=N-$ toglie quindi a quest' ultimo quella stabi-

lità che si riesce a dargli coll'introduzione dei radicali C_6H_5—N=N— e C_7H_7—N=N—. Tenterò l'azione dell'H nascente per cercare di ottenerlo allo stato libero. Tutto questo soltanto avviene nel posto α della naftalina; poichè, fatto strano, per il posto β sono riuscito ad ottenere l'acido indecomposto.

Acido β-naftilazoacetacetico.

Sale potassico.

La preparazione è stata fatta usando lo stesso metodo e le stesse quantità che per i composti α. Mischiando il cloruro di β-diazonaftalina con la soluzione del composto potassico dell'etere acetacetico si ha anche qui la colorazione gialla, ma la maggior parte del prodotto della reazione è oleoso, e non sono riuscito finora ad ottenere, col metodo usato, l'etere etilico perfettamente puro.

Trattando il prodotto della reazione con KOH a bagno maria, si ottiene un abbondante precipitato in fiocchi gialli, che ho raccolto, disseccato all'aria e poi cristallizzato dall'alcool in presenza di carbone animale. Puro si presenta al microscopio in lamelle irregolari giallastre, che fondono a 206-208^0 decomponendosi. Bruciato sulla lamina di platino lascia un residuo.

All'analisi ho constatato che esso è il sale potassico dell'acido β-nafilazoacetacetico.

Difatti:

	trovato $^0/_0$	calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_3K + 3H_2O$
K	11,02	11,12

Acido libero.

Precipita in piccola quantità, aggiungendo alla soluzione potassica HCl diluito, in fiocchi gialli, voluminosi. Si raccoglie sul filtro, si lava con acqua e si cristallizza da un miscuglio di alcool ed acqua (2 : 1).

All'analisi:

gr. 0,1109 di sostanza disseccata nel vuoto fornirono gr. 0,2647 di CO_2 e gr. 0,0528 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_7—N=N—CH(COCH_3)—COOH$
C	65,09	65,625
H	5,32	4,69

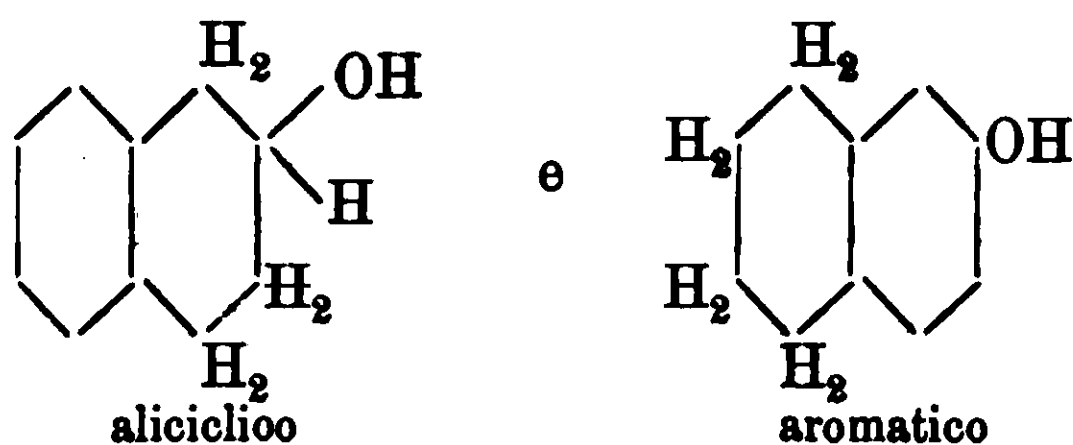
La reazione è espressa nella prima equazione data per la formazione dell' α-naftilazoacetone.

Il rendimento è troppo scarso.

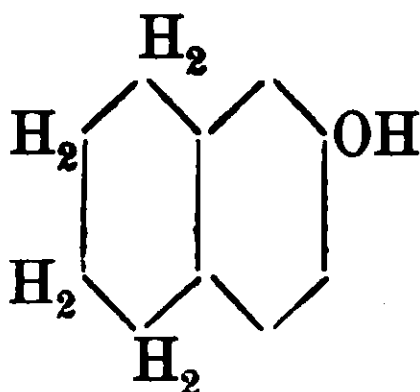
L' acido β-naftilazoacetacetico si presenta in fiocchi leggieri, costituiti da tavolette rettangolari, microscopiche, gialle. Fonde decomponendosi a 198-200°. È solubile in alcool, etere, benzina.

Occupato in altre ricerche non ho potuto attendere finora a studiare specialmente i prodotti di riduzione e i composti con la fenilidrazina e l' idrossilammina, corpi la cui importanza riesce subito evidente guardando la costituzione di quelli che ho descritti. Mi riserbo di farlo in seguito, tanto più poi perchè la preparazione del materiale è spedita.

Ricorderò inoltre per ora soltanto che un'altra influenza importante sotto altro altro punto di vista della posizione α e β della naftalina è stata trovata quest'anno da Bamberger. Egli per riduzione del naftol β ottenne simultaneamente i due idruri:

H_2, OH, H, H_2, H_2 — aliciclioo   e H_2, H_2, OH, H_2, H_2 — aromatico

mentre dall'α-naftol non ha potuto ricavare che l'idruro aromatico

H_2, H_2, OH, H_2, H_2

Palermo. Istituto chimico dell'Università. Novembre 1890.

Contributo alla conoscenza dell'acido terebico;

di GIACOMO CORSELLI.

I.

Azione dell' ammoniaca alcoolica sull' acido terebico.

Se si riscalda acido terebico e ammoniaca alcoolica per circa sei ore in tubi chiusi a 160-170^0 vi si trova dopo il raffreddamento leggera pressione.

Distillando a bagno maria il contenuto dei tubi passa insieme all'alcool del carbonato ammonico, che si deposita nella canna del refrigerante. Il residuo della distillazione è costituito da una massa cristallina alquanto resinosa, che si separa dall'acqua bollente in laminette fusibili a 204^0.

L'analisi elementare diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,4944 di sostanza fornirono gr. 1,0098 di anidride carbonica e gr. 0,3826 di acqua.

II. gr. 0,2053 di sostanza fornirono gr. 0,4185 di anidride carbonica e gr. 0,1613 di acqua.

III. gr. 0,2348 di sostanza diedero cc. 21,5 di azoto a 16^0 e a 751 mm. di pressione.

Cioè per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	55,60	55,57	—
Idrogeno	8,59	8,71	—
Azoto	—	—	10,51

Questi numeri conducono alla formula $C_6H_{11}O_2N$, che richiede

Carbonio	55,81
Idrogeno	8,52
Azoto	10,85

La sostanza è molto solubile in alcool, poco in etere, si scioglie a caldo negli idrati e carbonati alcalini e nell'ammoniaca.

Si scioglie pure per luuga ebollizione nell'acido nitrico e nel-

l'acido cloridrico concentrato: da questo solvente si separa inalterata per raffreddamento. La sua soluzione in acido solforico è di colore rosso.

Questo prodotto è un acido azotato che dà sali ben cristallizzabili.

Sale argentico $C_6H_{10}O_2NAg$. — Questo sale si ottiene aggiungendo del nitrato di argento ad una soluzione acquosa dell'acido neutralizzata con ammoniaca. Dall'acqua si deposita in cristallini bianchi che alla luce si alterano facilmente.

L'analisi elementare diede:

I. gr. 0,2342 di sale argentico fornirono gr. 0,2613 di anidride carbonica e gr. 0,0909 di acqua.

II. gr. 0,4368 fornirono gr. 0,2003 di argento.

Cioè in 100 parti:

Carbonio	30,40
Idrogeno	4,31
Argento	45,85

mentre per la formula $C_6H_{10}O_2NAg$ si calcola:

Carbonio	30,50
Idrogeno	4,23
Argento	45,76

I sali di barío e di calcio cristallizzano dall' acqua: non li ho analizzati disponendo di poca quantità di sostanza.

Se si fa agire l'acido nitroso (dal nitrito potassico e acido cloridrico) sulla sostanza fusibile a 204° in soluzione acquosa, e si svapora a bagno maria, si ha un residuo che si separa dall'alcool in piccoli cristalli incolori fusibili a 170°, e che diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2522 di sostanza fornirono gr. 0,4197 di anidride carbonica e gr. 0,1458 di acqua.

II. gr. 0,3388 di sostanza fornirono cc. 54 di azoto alla pressione di 760 mm. e alla temperatura di 25°; numeri corrispondenti a:

Carbonio	45,36 %
Idrogeno	6,42 „
Azoto	17,78 „

mentre per il nitrosoderivato $C_6H_{10}N_2O_3$ si calcola:

Carbonio	45,56 %
Idrogeno	6,32 „
Azoto	17,72 „

Che questa sostanza sia un nitroso derivato è provato, oltre che dall'analisi, dal fatto che essa dà la reazione del Liebermann.

II.

Azione dell'anilina sull'acido terebico.

In un matraccino munito di una canna ascendente riscaldai per mezz'ora a bagno d'olio alla temperatura di 155° un miscuglio di acido terebico e di anilina in quantità presso a poco equimolecolari (gr. 3 di acido terebico e gr. 2 di anilina).

La reazione comincia a 150° con sviluppo di acido carbonico.

Il prodotto della reazione, dapprima liquido, si rapprende dopo qualche tempo in una massa cristallina, che si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente.

Il suo punto di fusione è 153-154°.

L'analisi elementare di questo prodotto, disseccato nel vuoto sull'acido solforico, diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,3304 di sostanza diedero gr. 0,9199 di anidride carbonica e gr. 0,2394 di acqua.

II. gr. 0,2396 di sostanza diedero gr. 0,6691 di anidride carbonica e gr. 0,1719 di acqua.

III. gr. 0,2775 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto a 766 mm. di pressione e alla temperatura di 17°.

E calcolando per 100:

	I.	II.	III.
Carbonio	75,93	76,12	—
Idrogeno	8,05	7,97	—
Azoto	—	—	7,45

numeri che conducono alla formula $C_{12}H_{15}NO$ che richiede

Carbonio	76,19 %
Idrogeno	7,93 „
Azoto	7,40 „

Trattando la sostanza con una soluzione di potassa al 30 % a bagno maria per circa tre ore in un apparecchio a ricadere, si ottiene un liquido giallo-bruno, che non si rapprende per raffreddamento. Estraendo con etere il liquido alcalino e svaporando la soluzione eterea si ottiene un residuo oleoso, che fu riconosciuto per anilina. La soluzione acquosa fu estratta nuovamente con etere dopo averla acidificata con acido solforico diluito.

L'estratto etereo svaporato a secco lasciò un residuo, che, diluito con acqua e trattato con acqua di calce, fornì un precipitato bianco, che dopo molte difficoltà riuscii a cristallizzare. Cristallizza come il piroterebinato di calcio, con tre molecole di acqua, che perde a 120°.

Difatti:

1. gr. 0,5069 di sostanza perdettero a 120° gr. 0,0765 di acqua.
II. gr. 0,5069 di sostanza fornirono gr. 0,0845 di CaO.

Numeri che corrispondono al %:

H_2O	15,09
CaO	16,66

mentre la teoria per il sale $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ vuole per %

H_2O	16,87
CaO	17,50

Il prodotto della reazione fra acido terebico e anilina cristallizza dall' acqua in aghi prismatici bianchi, della lunghezza da uno a due centimetri, solubili nell'acqua, alcool, etere, benzina.

Riscaldando questo prodotto direttamente in un palloncino con refrigerante ascendente per circa tre ore con cloruro d' acetile in leggero eccesso, si ottenne un liquido, che per raffreddamento si rapprese in una massa bruna; lavata ripetutamente con etere e cristallizzata dall'acqua bollente, si ebbe in mammelloni fusibili a 175°, solubili in alcool e in etere.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2412 di sostanza fornirono gr. 0,6413 di anidride carbo- e gr. 0,1629 di acqua corrispondenti a:

Carbonio	72,47 %
Idrogeno	7,54 „

dati che conducono alla formula $C_{12}H_{14}ON(C_2H_3O)$, di un derivato monoacetilico, per la quale si calcola:

Carbonio	72,72 %
Idrogeno	7,35 „

Tale formula venne anche confermata dalla determinazione quantitativa dell'acetile, che fu eseguita saponificando la sostanza con una soluzione di acido solforico al 10 % e sottoponendo il prodotto alla distillazione con vapor d'acqua. Al distillato aggiunsi idrato baritico, precipitai a caldo l'eccesso di barite con anidride carbonica, filtrai, svaporai sino a circa 200 cc., filtrai da capo e nel filtrato determinai il bario allo stato di solfato.

Gr. 0,839 di sostanza diedero gr. 0,7964 di solfato di bario corrispondente a gr. 0,4682 di bario ed a gr. 0,2050 di acido acetico e per cento:

Acido acetico	24,43

mentre la teoria per un acetile vuole 25,97 % di acido acotico e per due acetili 43,95.

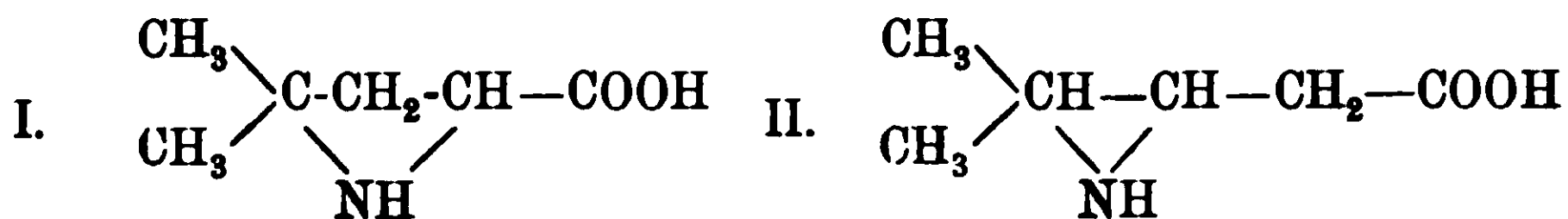
Discussione dei risultati.

Dalle esperienze suesposte risulta anzitutto che per l'azione dell'anilina sull'acido terebico a temperatura elevata si forma, per sdoppiamento di acido carbonico e per eliminazione di acqua, l'anilide dell'acido piroterebico; ciò è provato in modo evidente dalla facilità con cui la sostanza si scinde per l'azione degli acidi in anilina ed acido piroterebico.

Quantunque la sostanza ottenuta per l'azione dell'ammoniaca sull'acido terebico abbia la composizione dell'ammide dell'acido piroterebico, pure le proprietà del prodotto fusibile a 204° provano che l'ammoniaca agisce in tutt'altro senso sull'acido terebico.

Ho infatti comunicato che il composto azotato non si altera menomamente per lunga ebollizione con acido cloridrico concentrato, e che esso ha proprietà acide ben marcate: ciò prova anzitutto che il carbossile dell'acido terebico rimane inalterato nell'azione dell'ammoniaca. Gli altri fatti, che sono in grado di

gettare un po' di luce sulla struttura chimica della sostanza, sono la formazione del derivato nitroso e lo sviluppo di gas, che si osserva nell' aprire i tubi, in cui si effettuò la reazione. Questo gas non può essere evidentemente che idrogeno, e si viene quindi condotti alla conclusione che nella reazione l'ammoniaca cede due atomi di idrogeno e che le due valenze libere dell'azoto vadino a saturare quelle, che si liberano contemporaneamente nel residuo dell'acido terebico per eliminazione degli elementi dell' acido carbonico. Per il composto in questione sono allora possibili due formule di costituzione; cioè :

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C\text{-}CH_2\text{-}CH-COOH \quad (C \text{ e } CH \text{ uniti da } NH) \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} CH-CH-CH_2-COOH \quad (CH \text{ e } CH \text{ uniti da } NH)$$

In queste formule è espressa la natura acida del prodotto e la proprietà di fornire un derivato nitroso, però io credo opportuno fare intorno ad esse ampia riserva, dappoichè uno sdoppiamento di idrogeno dall' ammoniaca nelle condizioni sopradescritte è, per quanto io mi sappia, un fatto senza analogia. Se questo sdoppiamento si è in realtà verificato, saranno necessarie nuove esperienze per decidere quale delle due formule sia la vera.

Palermo. Laboratorio di Chimica della R. Università.

Sull'essenza di Myrtus communis; (1)

di P. BARTOLOTTI.

(*Giunta il 25 novembre 1890*).

Fino al 1889 dell' essenza, che si ottiene dal *Myrtus communis*, non era noto che un idrocarburo , che Gladstone (2) separò, nell' esame che fece di un campione di quest' essenza , distillandola

(1) Di codesta nota si fece una breve comunicazione alla Società toscana di scienze naturali, sedente in Pisa nell'adunanza del dì 16 novembre 1890.

(2) J. H. Gladstone, Journ. of Chemic. Soc. 1864, t. 17, p. 1.

accuratamente, e raccogliendo la parte che distillava a 163°. Questo liquido aveva, secondo l'autore, uo odore somigliante a quello dell'olio essenziale di *Laurus nobilis*, possedeva una composizione isomera a quella dell' essenza di trementina, e un peso specifico uguale a 0,8911 a 15°,5. Il suo potere rotatorio (per una colonna di 254 mm.) era di + 22°.

Tre quintali di foglie e ramoscelli verdi di *Myrtus communi,s* distillati in alambicco a porzioni di dieci chilogrammi per volta insieme con acqua, mi fornirono circa 840 gr. di essenza, vale a dire gr. 280 per quintale. L' essenza era limpida, di colore verde smeraldo vivacissimo, ma che col tempo andò sempre più indebolendosi fino a diventare giallastro, di odore schietto di mirto, neutra alle carte reattive. Separata per decantazione dall' acqua, ed essiccata bene sul cloruro di calcio, fu sottoposta alla distillazione. Il distillato conservò l'odore schietto di mirto primitivo, ma il liquido passò scolorito. Le prime parti del distillato erano perfettamente neutre, le ultime invece avevano assunto decisa reazione acida. Per privare l'essenza dell' acido e renderla neutra, la scaldai lungamente in apparecchio a ricadere con acqua e carbonato baritico.

Filtrai poi i liquidi, separai l' essenza dall'acqua, e questa svaporai a b. m. Ottenni un residuo cristallino, che convenientemente purificato, riconobbi per mezzo di una determinazione di bario e di un'analisi qualitativa, non essere altro che acetato di bario.

L'essenza, ottenuta neutra nel modo più sopra accennato, dopo averla essiccata sul cloruro di calcio, la distillai di nuovo. Così rettificata, essa si presenta sotto forma di un liquido incoloro, mobilissimo, che ha una densità uguale a 0,881 a 27°, e che raffreddata anche a—10° non deposita alcun corpo allo stato solido. Potere rotatorio (per una colonna di 200 mm.):

$$[\alpha]_D = + 55,4 \quad .$$

Pochissimo solubile nell'acqua, ma l'acqua che con essa è stata a contatto ne acquista fortemente l'odore. Solubilissima nell'alcole, etere, cloroformio, solfuro di carbonio, acido acetico, eteri di petrolio, benzolo, olii grassi.

Circa 400 gr. di essenza, resa neutra con carbonato baritico,

rettificata, poi di nuovo essiccata sul cloruro di calcio, sottoposta alla distillazione frazionata fornì:

a) da 152^0 a 160^0 = gr. 74.
b) da 160^0 a 162^0 = gr. 116.
c) da 162^0 a 165^0 = gr. 84.
d) da 165^0 a 180^0 = gr. 104.

Tutte le frazioni di liquido sono incolore e neutre alle cartoline reattive, e, mentre la prima ha odore manifesto di mirto, le altre invece odorano di menta, odore che tanto più si accentua quanto più alta è la temperatura di distillazione. È da notare inoltre come l'essenza, sebbene fosse stata ripetutamente essiccata sul cloruro di calcio, pure, ad ogni distillazione, le prime parti di liquido furono sempre una mescolanza di acqua e di essenza; ora ciò, accadendo anche se si distilla in corrente di anidride carbonica, mi fece subito sospettare la presenza di un composto ossigenato.

La prima parte a) del liquido distillato, essiccata sul cloruro di calcio, la sottoposi più volte a distillazione frazionata, e la temperatura di maggiore stabilità del termometro fu a 154-55^0, alla quale temperatura distillò la maggior parte del liquido. Questo liquido (distillato da 154^0 a 155^0), è incoloro, mobilissimo, di odore piuttosto disgustoso, precisamente uguale a quello del mirto; è insolubile nell'acqua, solubile nell' alcole e nell' etere, inalterabile alla luce.

All'analisi elementare:

I. gr. 0,2465 di sostanza fornirono gr. 0,7954 di CO^2 e gr. 0,2562 di H^2O;

II. gr. 0,1491 di sostanza dettero gr. 0,7954 di CO^2 e gr. 0,1572 di H^2O.

Queste cifre conducono alla formula di un terpene $C^n H^{2n-4}$ infatti su 100 parti.

	calcolato per $C^{10}H^{16}$	trovato I.	trovato II.
C	38,24	88,01	88,14
H	11,76	11,55	11,71
	100,00		

La densità del vapore del liquido fu determinata coll' apparecchio di Hofmann, e fu eseguita nei vapori di anilina, cioè a 185°, con questi risultati:

Densità teorica per $C^{10}H^{16}$	sperimentale	
	I.	II.
4,711	4,732	4,736

Non evvi alcun dubbio adunque che questo terpene abbia per formula $C^{10}H^{16}$, a ciò conducendo i risultati dell' analisi elementare, e con essi concordando perfettamente le determinazioni di densità di vapore. Questo terpene ha una densità uguale a 0,857 a 27°. Potere rotatorio (per una colonna di 200 mm.).

$$[\alpha]_D = + 59,3 \quad .$$

Il Gladstone alla temperatura di 163° avrebbe separato un idrocarburo, che aveva l'odore dell'essenza di *Laurus nobilis.* Sebbene io abbia accuratamente frazionata l' essenza e raccolto il liquido che distillava a 163°, pure, questo liquido, che ha appunto l'odore dell'essenza di lauro, all'analisi elementare, più volte ripetuta , e su liquidi di diversa preparazione , non ho mai ottenuto risultati tali per potere ammettere essere questo liquido costituito da un carburo terpenico, in quanto che troppo deficienti sono l' idrogeno e il carbonio, deficienza la quale mi ha fatto concludere, essere alla temperatura di 163° distillata una mescolanza di corpi, di cui uno essendo ossigenato era la causa degli erronei risultati ottenuti: e quest' opinione era avvalorata dal fatto che il liquido distillato anche in corrente di anidride carbonica sviluppava sul principio della distillazione un poco di acqua, la quale non poteva certo provenire da un terpene. Per poter separare i due corpi, colla distillazione frazionata non si sarebbe per certo ottenuto alcun risultato ; quindi ricorsi ad una reazione chimica per poter fissare il composto ossigenato, in modo che l'idrocarburo , rimanendo libero , potesse essere colla distillazione separato.

Posi l'essenza, che distillava a 163°, in un apparecchio a ricadere insieme con un pezzo di sodio. Il sodio vi reagisce lentamente alla temperatura ordinaria, molto meglio a caldo. Scaldai l'essenza

col sodio fino a che la reazione fu terminata, poi distillai a bagno d' olio. Il distillato lo sottoposi alla distillazione frazionata; la temperatura di maggiore stabilità del termometro fu a 160°, temperatura alla quale raccolsi la maggior parte del liquido. Il liquido distillato a 160°, sottoposto all'analisi elementare, fornì le seguenti cifre:

I. gr. 0,1736 di sostanza fornirono gr. 0,5608 di CO^2 e gr. 0,1862 di H^2O;

II. gr. 0,2341 di sostanza produssero gr. 0,7554 di CO^2 e gr. 0,2484 di H^2O.

Queste cifre conducono del pari alla formula di un terpene $C^n H^{2n-4}$; infatti su 100 parti.

	calcolato per $C^{10}H^{16}$	trovato	
		I.	II.
C	88,24	88,11	88,00
H	11,76	11,91	11,79
	100,00		

Nelle determinazioni di densità di vapore, eseguite coll' apparecchio di Hofmann nei vapori di anilina, ottenni i seguenti resultati:

Densità teorica per $C^{01}H^{16}$	sperimentale	
	I.	II.
4,711	4,738	4,725

Anche questo idrocarburo adunque ha per formula $C^{10}H^{16}$.

Questo terpene è un liquido incoloro, mobilissimo, di odore analogo a quello dell'essenza di trementina; è insolnhile nell'acqua, inalterabile alla luce, solubile nell'alcole e nell'etere. La sua densita è uguale a 0,860 a 27°. Potere rotatorio (per una colonna di 200 mm.):

$$[\alpha]_D = + 53,6 \quad .$$

Ora si domanda questi due terpeni sono in realtà differenti, o non sono piuttosto il medesimo corpo? Si tratta di una sola ed unica specie chimica? Se non si tratta di una unica specie chimica è il caso di ammettere due composti isomerici o polimerici?

Egli è noto che i terpeni facilmente polimerizzano mercè l'azione del calore e di ripetute distillazioni, dando dei composti, che oltre ad avere una maggiore densità, hanno un punto di ebollizione sempre più elevato; da ciò anzi deriva il fatto che rettificando più e più volte un'essenza aumentano sempre le parti di essa che distillano a temperatura più elevata. Ma io credo che la polimeria deve essere esclusa intieramente nel caso nostro. Volendo anche infatti non tenere calcolo alcuno della differenza di temperatura di ebollizione, della densità dei liquidi, del potere rotatorio e della differenza di altre proprietà fisiche, resta pur sempre che, l'idrocarburo, che bolle a 154-55^0, ha odore alquanto disgustoso, simile a quello del *Myrtus communis*, mentre l' altro idrocarburo, che bolle a 160^0, ha odore aggradevole e analogo a quello dell'essenza di trementina; evvi poi un fatto, che per me tronca ogni questione, ed è che se polimerizzazione fosse avvenuta, la densità di vapore avrebbe dovuto indicarmelo. Per questi risultati adunque mi sento autorizzato ad ammettere, che nell' essenza di *Myrtus communis,* vi ha un terpene avente la formola $C^{10}H^{16}$ e molto probabilmente un suo isomero. Dico probabitmente perchè fino ad ora non mi è stato dato di potere raccogliere criterj diagnostici differenziali di indiscutibile valore.

La presenza di un composto ossigenato era a ritenersi sicura nell'essenza di *Myrtus communis* dal momento che essa, essiccata sul cloruro di calcio, e distillata anche in corrente di anidride carbonica, forniva, nelle prime porzioni del distillato, una notevole quantità di acqua. Ora è noto che nelle essenze, non costituite da un solo corpo, ma da una mescolanza di terpeni e di idrocarburi ossigenati, quasi sempre primi a distillare sono i terpeni, ultimi invece i composti ossigenati. Quindi il composto ossigenato lo avrei dovuto rinvenire nelle ultime porzioni del distillato.

Presa l'ultima porzione la sottoposi ripetutamente a distillazione frazionata. Dopo alcune combustioni e determinazioni di densità di vapore, a varie temperature, senza avere ottenuto risultati perfettamente concordanti, alla temperatura di 175-76^0, temperatura alla quale distillava anche buona parte del liquido, ho ottenuto risultati tali che mi hanno condotto ad ammettere essere a quella temperatura distillato il solo composto ossigenato.

Infatti all'analisi elementare:

I. gr. 0,1804 di sostanza dettero gr. 0,5239 di CO^2 e gr. 0.1760 di H^2O;

II. gr. 0,2338 di sostanza fornirono gr. 0,6775 di CO^2 e gr. 0,2218 di H^2O.

Queste cifre conducono alla formula $C^{10}H^{16}O$; infatti in 100 p.

	calcolato per $C^{10}H^{16}O$	trovato	
		I.	II.
C	78,96	79,20	79,03
H	10,52	10,84	10,53
O	10,52	—	—
	100,00		

Le determinazioni di densità di vapore fornirono le seguenti cifre:

Densità teorica per $C^{10}H^{16}O$	sperimentale	
	I.	II.
5,265	5,216	5,204

Questo idrocarburo ossigenato sarebbe adunque un isomero della canfora comune. Esso è un liquido incoloro, mobilissimo, di odore caratteristico, richiamante molto quello della menta. Alla luce, col tempo, fortemente ingiallisce, e raffreddato anche a -10^0 non si solidifica; è insolubile anch'esso nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. La sua densità è uguale a 0,896 a 27^0. Potere rotatorio (per una colonna di 200 mm.):

$$[\alpha]_D = + 24,8$$

Codesto mio composto ossigenato non sarebbe mai quello ottenuto da E. Jahns e pubblicato negli *Archiv der Pharmacie* (3ª Folge 27, 174-77. Feb. 1891) sotto il nome di *Cineol?*... la temperatura di ebollizione corrisponderebbe perfettamente, ma i risultati dell' analisi elementare ottenuti dal Jahns condurrebbero alla formola $C^{10}H^{18}O$.

Concludendo, l'essenza di *Myrtus communis*, secondo me, sarebbe un composto di due ben definite sostanze di cui una è un idrocarburo.

terpenico, avente per formula $C^{10}H^{16}$, appartenente al secondo gruppo della classificazione di Wallach, vale a dire ai terpeni propriamente detti; sarebbe un isomero dell'olio di trementina, bollente a 154-55^0 ed è quello che darebbe all'essenza di mirto il suo odore caratteristico, disgustoso anzichè no. Il secondo è un composto ossigenato che bolle a 175-76^0, ha odore molto gradevole di menta piperita, ed è contenuto nelle ultime parti dell' essenza, quando questa vien sottoposta a distillazione frazionata. Ha per formola $C^{10}H^{16}O$; sarebbe quindi un isomero della canfora. E qui è da notare che molto impropriamente da alcuni l' essenza di *Myrtus communis*, che circola in commercio, è chiamata *mirtolo;* e dico molto impropriamente, perchè in primo luogo fino a questi ultimi tempi in essa nessun composto ossigenato era stato rinvenuto, in secondo luogo perchè questo nome non si conviene alle essenze idrocarburate; quando mai potevasi chiamare *mirtene;* ma anche questo nome oggi sarebbe improprio, dal momento che l'essenza di mirto non è costituita da un solo idrocarburo, ma, come la maggior parte delle essenze, da una mescolanza di corpi idrocarburati ed ossigenati.

Pisa. Laboratorio di chimica medica, farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Ricerche dirette alla sintesi del pirone. I. Azione dell'ossicloruro di carbonio sull'etere ramiossalacetico (1);

di A. PERATONER e B. STRAZZERI.

(*Giunta il 10 gennajo 1891*).

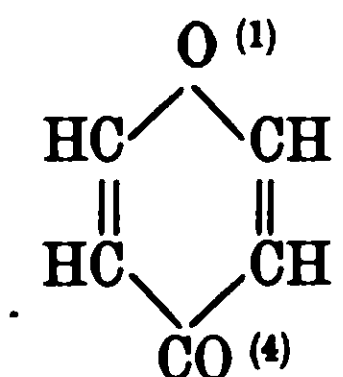
Dopo le belle ricerche di Lieben ed Haitinger (2) sull' acido

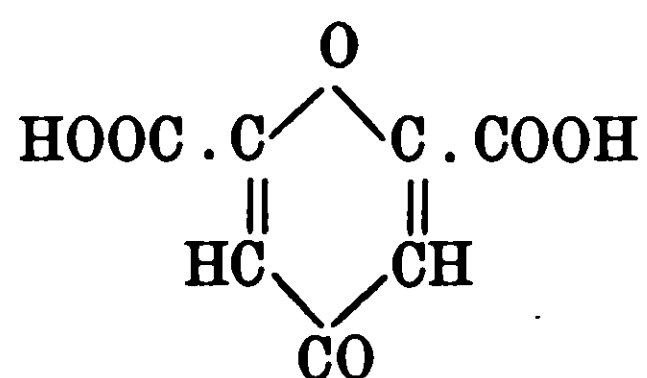
(1) Essendo già stata inviata il 10 gennaio la presente nota alla Direzione di questo giornale ci giunse il fascicolo 18° dei Berichte 1890 (Pubblicato il 12 gennaio 1891) contenente il lavoro di Feist " sull'etere difenilpirondicarbonico." In questa memoria l' a. fa notare, conformemente alle nostre ricerche, che il sale ramico dell'etere ossalacetico è indifferente all'azione dell'ossicloruro di carbonio e non fornisce l'etere pirontetracarbonico.

(2) Monatshefte 5, 339.

chelidonico si è generalmente accettata la formula di costituzione che essi diedero a quest' acido, non ostante i lavori di Lerch (1), ai quali, per ragioni che qui non è il luogo di esporre, dai chimici fu attribuita poca importanza.

Secondo Lieben ed Haitinger l' acido chelidonico è un dicarbo-acido del nucleo del pirone

```
     O (1)
    / \
  HC   CH
  ||   ||
  HC   CH
    \ /
    CO (4)
```

e la posizione dei carbossili dell'acido, espressa dalla formula:

```
              O
             / \
  HOOC . C     C . COOH
         ||    ||
         HC    CH
            \ /
            CO
```

venne da essi stabilita principalmente fondandosi sui prodotti di scissione dell' acido, cioè acetone ed acido ossalico, ottenuti per l'azione degli alcali a caldo.

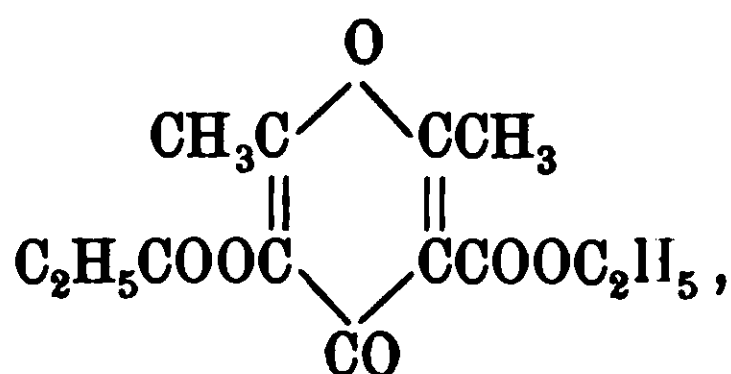
Rimaneva però dubbio un punto nella formula di Lieben ed Haitinger, ed era la presenza del gruppo carbonilico —CO— nel pirone; poichè se da un canto la formazione dell'acetone ed anche la trasformazione dei composti pironici in derivati dell'ossipiridina e poi della piridina rendevano molto probabile nel pirone l' esistenza del gruppo CO, d'altro canto doveva sembrare per lo meno strano il fatto scoperto da Victor Meyer (2), che il pirone non reagisce con l'idrossilammina.

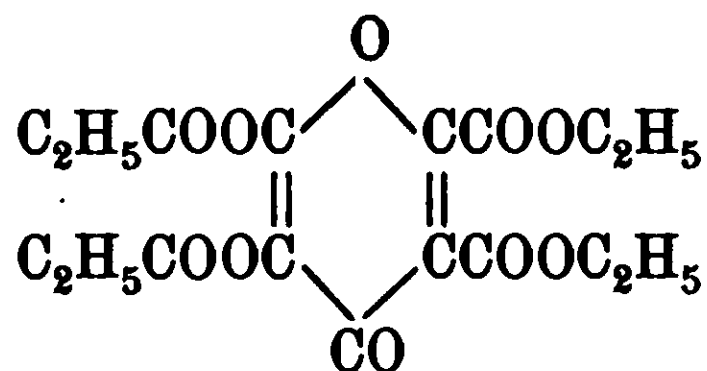
Nè maggiore luce hanno portato su ciò le sintesi di derivati del pirone eseguite negli ultimi anni da Conrad e Guthzeit (3), Feist (4), ed altri, i quali partirono da prodotti contenenti già formato il gruppo —CO—: poichè è vero che questi derivati piro-

(1) Monatshefte **5**, 367 e ss.
(2) Berichte **17**, 1061.
(3) Berichte **19**, 22.
(4) Annalen **257**, 272 e ss. — Berichte **22**, 3734, 3738.

nici hanno tutti proprietà molto simili a quelle del pirone stesso, ma finoggi non conosciamo una sintesi di uno dei composti naturali derivati da questo nucleo, cosicchè non si è potuto fare ancora un paragone diretto (1).

Ci è sembrato perciò di un certo interesse tentare la sintesi di qualche composto contenente il gruppo CO, dal quale per condensazione avremmo potuto giungere o al pirone stesso o a qualche suo derivato naturale conosciuto. Questo compito ci fu facilitato dopo la pubblicazione del Feist sull'acido deidroacetico (2) avendo egli osservato che l' etere dimetilpirondicarbonico di Conrad e Guthzeit, cui si attribuisce la formula:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & CH_3C & \diagup \quad \diagdown & CCH_3 & \\
 & \| & & \| & \\
C_2H_5COOC & & \diagdown \quad \diagup & & CCOOC_2H_5 \\
 & & CO & &
\end{array},
$$

nella saponificazione con acido solforico diluito elimina anche i due carbossili fornendo un dimetilpirone: noi avevamo ottenuto, partendo da un composto carbonilico, l' etere del tetracarboacido del pirone,

$$
\begin{array}{ccc}
 & O & \\
C_2H_5COOC & \diagup \quad \diagdown & CCOOC_2H_5 \\
\| & & \| \\
C_2H_5COOC & \diagdown \quad \diagup & CCOOC_2H_5 \\
 & CO &
\end{array}
$$

e da questo con una reazione analoga a quella di Feist si formano, come dimostrano le esperienze che ancora abbiamo in corso, sia il pirone sia l'acido chelidonico a seconda del modo come si conduce la saponificazione.

Riservandoci di riferire in seguito dettagliatamente su queste ricerche noi ci occuperemo in questa prima comunicazione dell'azione deil'ossicloruro di carbonio sul sale ramico dell' etere ossal-

(1) Durante la stampa di questo lavoro è stata da Claisen effettuata la sintesi dell'acido chelidonico. Berichte **24**, 111.

(2) Annalen **257**, 281.

acetico che abbiamo studiato nella supposizione che questo fosse il modo facile per ottenere il sopramenzionato etere tetracarbonico del pirone. Però la reazione espressa dall' equazione:

$$\begin{matrix} C_2H_5COOCO & & COCOOC_2H_5 \\ | & & | \\ C_2H_5COOCH & . Cu . & CH . COOC_2H_5 \end{matrix} + Cl_2CO = CuCl_2 +$$

$$\begin{matrix} & O & \\ C_2H_5COO . C & \diagup \diagdown & C . COOC_2H_5 \\ \| & & \| \\ C_2H_5COO . C & \diagdown \diagup & C . COOC_2H_5 \\ & CO & \end{matrix} + H_2O$$

non avviene, contrariamente a quanto era da aspettarsi dopo le ricerche di Conrad e Guthzeit; l' ossicioruro agisce in altro modo sul sale ramico ed è perciò che pubblichiamo queste esperienze, pur non avendo esse condotto allo scopo.

Il sale ramico dell' etere ossalacetico fu preparato versando a piccole porzioni in una soluzione diluita di acetato ramico (gr. 12; piccolo eccesso) gr. 20 dell'etere sciolto nell'egual volume di alcool ed agitando continuamente. Si otteneva un abbondante precipitato verde chiaro. In alcune preparazioni si aggiungeva indi lentamente la quantità di ammoniaca titolata necessaria per neutralizzare l'acido acetico, in altre invece si tralasciava l' aggiunta d' ammoniaca: il rendimento rimaneva quasi sempre lo stesso oscillando attorno all'80 $^0/_0$ della quantità teorica, quando si adoperava l'etere ossalacetico fornito da Kahlbaum, ascendendo però solamente a circa 50 $^0/_0$ nelle preparazioni eseguite con l' etere proveniente dalla fabbrica di Schuchardt. Bisogna dunque concludere che l'etere ossalacetico ha proprietà più marcata di acido dell' etere acetacetico.

Il sale così ottenuto non può essere purificato per semplice cristallizzazione dal benzolo, nel quale è discretamente solubile all' ebollizione, poichè contiene sempre piccole quantità di sale ramico dell'etere acetacetico.

Nell'analisi ciò non si manifesta tanto per la quantità di carbonio e idrogeno che contiene quanto per quella di rame.

Infatti:

I. gr. 0,3009 di sale cristallizzato una volta dalla benzina, indi disseccato a 100° e nel vuoto su H_2SO_4 diedero gr. 0,4894 di CO_2 e gr. 0,1492 di H_2O; nella navicella rimasero gr. 0,0597 di CuO;

II. gr. 0,4312 di sale diedero dopo svaporamento con HNO_3 gr. 0,0845 di CuO.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per	
	I.	II.	$(C_8H_{11}O_5)_2Cu$	$(C_6H_9O_3)_2Cu$
C	44,36	—	43,93	44,86
H	5,51	—	5,03	5,60
Cu	15,82	15,64	14,41	19,62

Cristallizzando però frazionatamente dal benzolo il sale si ottiene puro, mentre nelle acque madri va a ritrovarsi il sale dell' etere acetacetico molto più solubile.

A. Prime porzioni.

I. gr. 0,3801 di sale diedero gr. 0,6091 di CO_2 e gr. 0,1786 di H_2O;

II. gr. 0,5090 di sale diedero gr. 0,0897 di CuO;

III. gr. 0,8135 di sale diedero gr. 0,1480 di CuO;

IV. gr. 0,3820 di sale diedero gr. 0,0602 di CuO.

Cioè per 100 parti:

	trovato				calcolato per $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$
	I.	II.	III.	IV.	
C	43,70	—	—	—	43,93
H	5,25	—	—	—	5,03
Cu	—	14,04	14,50	14,46	14,41

B. Ultime porzioni.

I. gr. 0,3746 di sale diedero gr. 0,6142 di CO_2 e gr. 0,1925 di H_2O;

II. gr. 0,5001 di sale diedero gr. 0,1222 di CuO.

In cento parti:

	trovato		calcolato per $(C_6H_9O_3)_2Cu$
	I.	II.	
C	44,71	—	44,86
H	5,71	—	5,60
Cu	—	19,48	19,62

Il sale ramico dell'etere ossalacetico cristallizza quando è puro, in minutissimi aghetti di color verde di Scheele, a differenza di quello dell' etere acetacetico che ha sempre un colore verde tendente all'azzurrognolo. Si scioglie poco nel benzolo freddo, discretamente bene nel bollente; meglio ancora nel toluene specialmente a caldo. Quando è riscaldato fonde raggrumandosi ed indi brucia con grande facilità.

Nelle *esperienze coll' ossicloruro* impiegavamo dapprima gr. 4,5 di questo composto sciolti in gr. 30 di benzolo ed aggiungevamo questa soluzione a gr. 20 di sale ramico contenuti in un pallone e sospesi in gr. 100 di benzolo. In seguito adoperammo come solvente il toluene per avere maggiore quantità di sale ramico in soluzione, senza ottenerne però un effetto migliore.

Nonostante il colore giallo che assume lentamente tutta la massa, l'ossicloruro in queste condizioni non agisce sul sale ramico, anche dopo 2-3 settimane di contatto, e non si forma traccia di cloruro ramico; si può dimostrare ciò agitando con acqua ghiacciata il contenuto di uno dei palloni in cui avvenne la reazione: l'acqua rimane incolora mentre il sale ramico si precipita col suo colore verde. Aggiungendo indi acqua tiepida e decomponendosi l' ossicloruro, il rame viene a trovarsi in soluzione nell' acqua, mentre nella benzina si scioglie l' etere ossalacetico rigeneratosi, contenente tracce di cloruri non apprezzabili all'analisi.

I. Durata della reazione 4 giorni.
Gr. 0,2941 di sostanza diedero gr. 0,5470 di CO_2 e gr. 0,1664 di H_2O.

II. id. 10 giorni.
Gr. 0,2657 di sostanza diedero gr. 0,5029 di CO_2 e gr. 0,1604 di H_2O.

III. id. 18 giorni.
Gr. 0,3111 di sostanza diedero gr. 0,5879 di CO_2 e gr. 0,1856 di H_2O.

IV. id. 24 giorni.
Gr. 0,4212 di sostanza diedero gr. 0,7997 di CO_2 e gr. 0,2490 di H_2O.

Cioè su cento parti:

	trovato				calcolato per $C_8H_{12}O_5$
	I.	II.	III.	IV.	
C	50,72	51,62	51,54	51,78	51,06
H	6,80	6,71	6,62	6,56	6,38

Lasciando però reagire l' ossicloruro sul sale ramico per più di un mese l' etere ossalacetico ricavato contiene quantità rilevanti di cloro. Per potere in questo miscuglio constatare l' esistenza di un presunto composto clorurato operammo nel seguente modo.

Il prodotto proveniente da varie reazioni coll'ossicloruro fu fatto bollire con acido solforico diluito (1 : 2) per circa un'ora, indi si filtrò dalla piccola quantità di resina formatasi. — È noto che in queste condizioni per scissione chetonica dall' etere ossalacetico si forma l'acido piruvico (1), il quale può essere facilmente caratterizzato per il composto che fornisce colla fenilidrazina (2).

Alla soluzione acida ottenuta si aggiunse un eccesso di soluzione di cloridrato di fenilidrazina : il liquido rimasto dapprima limpido depositò dopo circa 1 ora abbondante quantità di composto cristallizzato che fu disseccato e poi cristallizzato frazionatamente dall'alcool acquoso.

Le prime porzioni (la maggiore quantità) erano costituite dall'idrazone dell'acido piruvico puro: avevano l'aspetto di aghi lunghi color giallo arancio ed il punto di fusione 168^0.

All'analisi fornirono i seguenti risultati :

I. gr. 0,3162 di sostanza fornirono gr. 0,7032 di CO_2 e gr. 0,1659 di H_2O.

II. gr. 0,1904 di sostanza diedero cc. 25,6 di azoto misurati alla temperatura di 15^0 ed alla pressione di 761^{mm}.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_{10}O_2N_2$
	I.	II.	
C	60,65	—	60,67
H	5,82	—	5,61
N	—	15,77	15,73

(1) Wislicenus, Berichte **19**, 3225.

(2) E. Fischer e Jourdan, Berichte **16**, 2242.

Dalle ultime porzioni invece si depositò un corpo di aspetto e proprietà ben differenti. Il rendimento è piccolissimo: partendo da 80 gr. di sale ramico si ottennero appena gr. 0,6 di prodotto.

All'analisi dimostrò che ha la composizione di un idrazone dell'acido piruvico clorurato:

I. gr. 0,2113 di sostanza diedero gr. 0,3927 di CO_2 e gr. 0,0848 di H_2O;

II. gr. 0,1602 di sostanza fornirono cc. 18,4 di azoto misurati a 15° e 756^{mm};

III. gr. 0,1104 di sostanza diedero col metodo della calce gr. 0,0685 di AgCl e gr. 0,0057 di Ag.

Cioè su cento parti:

	trovato			calcolato per $ClCH_2C\begin{matrix}\nearrow COOH\\ \searrow N.NH.C_6H_5\end{matrix}$
	I.	II.	III.	
C	50,69	—	—	50,82
H	4,46	—	—	4,23
N	—	13,37	—	13,17
Cl	—	—	16,62	16,70

Questo corpo si presenta in aghi corti appiattiti di colore giallo-cedrino, i quali per la loro forma si distinguono già al microscopio nel miscuglio dall'idrazone dell'acido piruvico. È pochissimo solubile in acqua, ma si scioglie bene nei solventi organici e nel carbonato sodico. Riscaldato in tubicino fuse a 199-200°, e poco al di sopra di questa temperatura la massa fusa si solidificò di nuovo.

Riscaldammo allora tutta quella piccola quantità di prodotto, che ci era rimasto, in tubo d'assaggio a bagno di acido solforico sino a fusione ed innalzammo indi lentamente la temperatura del bagno. Verso 220° osservando nella massa fusa sviluppo gassoso, constatammo che dal prodotto si eliminava acido carbonico mentre contemporaneamente il corpo fuso si risolidificava.

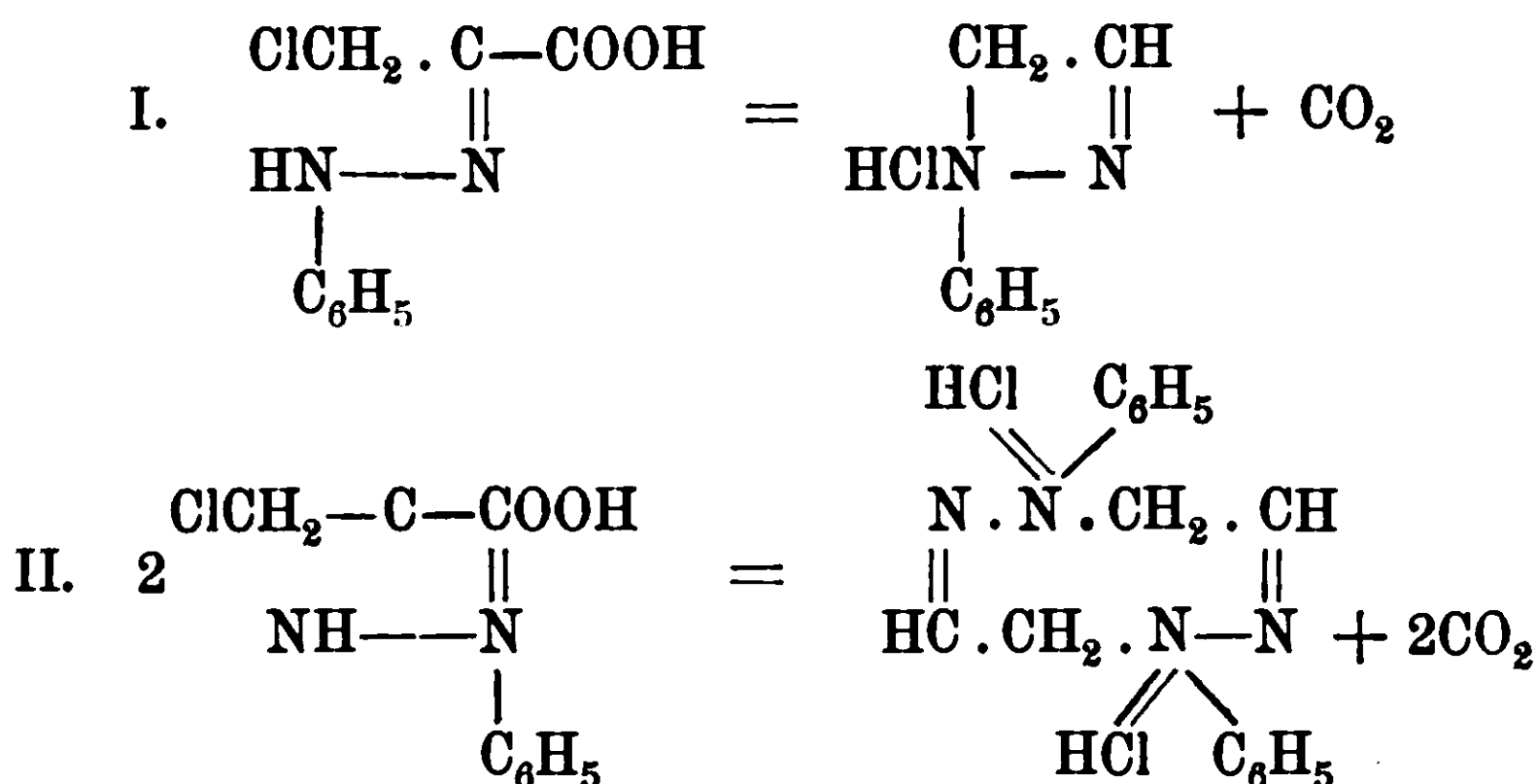
Questo residuo contenente tuttavia del cloro fu sciolto nell'acqua in cui è solubilissimo ed aggiunto di soluzione diluita d'idrato potassico. Si formò subito un leggero precipitato bianco cristallino che fu lavato, disseccato e cristallizzato dall'alcool diluito. La sostanza così ottenuta è in iscaglie bianche, piccole,

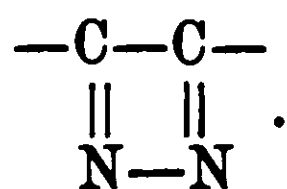
lucenti; fonde a 110-111°. Ha proprietà di base debole: si scioglie negli acidi diluiti, meglio in quelli concentrati; è solubile nei solventi organici, poco nell' acqua cui comunica leggera reazione alcalina. Non contiene cloro. Col bicromato potassico ed H_2SO_4 dà una colorazione azzurra. La piccolissima quantità però non ci permise di farne un'analisi.

Tenendo conto del modo di formazione e delle proprietà di questo corpo noi saremmo indotti a credere che esso abbia preso origine dall'idrazone dell'acido piruvico clorurato per eliminazione di acido carbonico ed acido cloridrico, il quale ultimo si sarebbe addizionato alla nuova base formandone il cloridrato, infusibile a 220° (1).

La reazione potrebbe avvenire in diversi modi secondo i seguenti schemi:

I.
```
ClCH2 . C—COOH          CH2 . CH
        ||         =    |     ||    + CO2
HN——N                 HClN — N
|                       |
C6H5                    C6H5
```

II.
```
                              HCl   C6H5
                                 \\ /
      ClCH2—C—COOH             N . N . CH2 . CH
II. 2        ||          =     ||            ||
      NH——N                    HC . CH2 . N—N  + 2CO2
              |                          //\
              C6H5                     HCl  C6H5
```

Per il punto di fusione basso del prodotto saremmo però inclinati a considerarlo come un derivato del nucleo tetratomico

```
—C—C—
 || ||  .
 N—N
```

Comunichiamo ciò colla massima riserva non essendoci stato possibile per la scarsezza del materiale di fare uno studio più minuto e quantitativo su questa reazione. Speriamo però di ritornare sull' argomento istituendo delle ricerche sul comportamento degli idrazoni degli acidi piruvici alogenosostituiti. Di questi non sono conosciuti finora derivati monoalogenati nel metile: noi cer-

(1) Riteniamo poco probabile che analogamente alla reazione di Fischer (Berichte 19, 1563) siasi formato un derivato indolico.

cheremo di ottenere l'acido monocloropiruvico preparando prima l'etere clorossalacetico per l'azione del cloro sul sale ramico dell'etere ossalacetico e facendo quindi avvenire lo sdoppiamento chetonico mediante l'acido solforico diluito. In altro modo si potrà forse pure giungere allo scopo, facendo cioè reagire l'aldeide monocloracetica sulla fenilidrazina, benchè questa via, tenuto conto delle esperienze di Bender col cloroacetone e composti simili (1) sarà forse resa difficile dalla presenza di prodotti secondarii.

Le nostre esperienze dimostrano che dopo un'azione prolungata dell'ossicloruro di carbonio sull'etere ramiossalacetico quello agisce da clorurante producendo etere clorossalacetico

$$COOC_2H_5 . CO . CHCl . COOC_2H_5 .$$

Questo caso trova un'analogia nelle esperienze di Conrad e Guthzeit (2) i quali asseriscono ma non dimostrano che nell'azione dell'ossicloruro di carbonio sull'etere ramiacetacetico si formano tracce di etere cloroacetacetico, — ed in quelle di Allihn (3) e di Buchka (4) che facendo agire sul sale sodico dell'etere acetacetico rispettivamente il cloruro di solforile e l'ossicloruro di carbonio non riuscirono ad ottenere che etere cloroacetacetico.

Palermo. Istituto Chimico. 1891.

Ricerche dirette alla sintesi del pirone. II. Nuovo modo di formazione dell'etere dimetilpirondicarbonico;

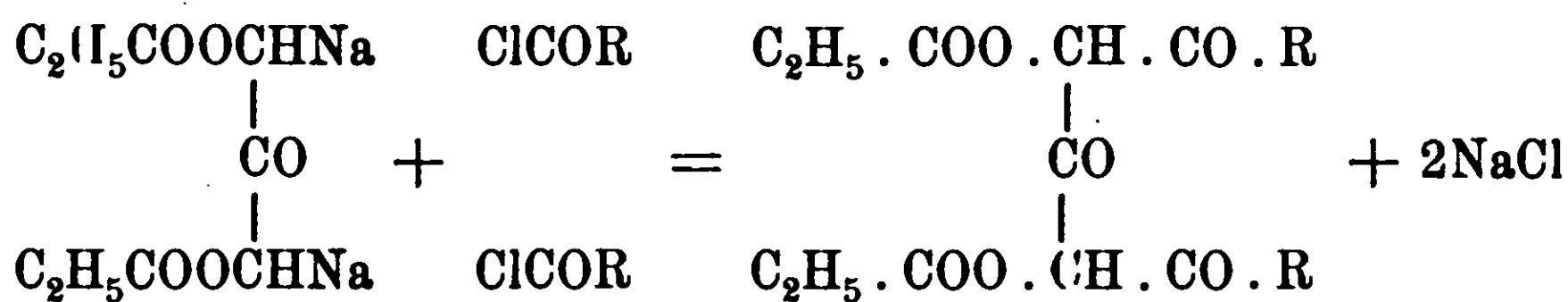
di A. PERATONER e B. STRAZZERI.

Accennammo nella precedente nota che siamo riusciti ad ottenere con una nuova reazione l'etere del tetracarboacido del pirone,

(1) Berichte **21**, 2496.
(2) Berichte **19**, 22.
(3) Berichte **11**, 567.
(4) Berichte **18**, 2093.

dal quale si può passare al pirone stesso. Abbiamo creduto utile di preparare anche in un modo analogo l' etere dimetilpirondicarbonico per paragonarlo con quello ottenuto da Conrad e Guthzeit (1) per l'azione dell'ossicloruro di carbonio sul sale ramico dell' etere acetacetico. Nel caso dell' identità delle due sostanze rimaneva dimostrato indirettamente che i composti sintetici preparati da Conrad e Guthzeit e poi da Feist (2) contenessero l'identico nucleo pironico come i derivati naturali studiati da Lieben ed Haitinger.

Nelle nostre sintesi siamo partiti dall' etere acetondicarbonico, $C_2H_5COO . CH_2 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$, (3) composto che indubbiamente contiene il gruppo carbonilico, e dopo averne preparato il sale bisodico $C_2H_5COO . CHNa . CO . CHNa . COOC_2H_5$, vi abbiamo fatto agire cloruri acidi ; ma invece di trichetoni che dovrebbero formarsi secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_2H_5COOCHNa \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO \\ \quad\quad | \\ C_2H_5COOCHNa \end{array} + \begin{array}{l} ClCOR \\ \\ \\ \\ ClCOR \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5 . COO . CH . CO . R \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_2H_5 . COO . CH . CO . R \end{array} + 2NaCl$$

abbiamo ottenuto composti con una molecola di acqua in meno,

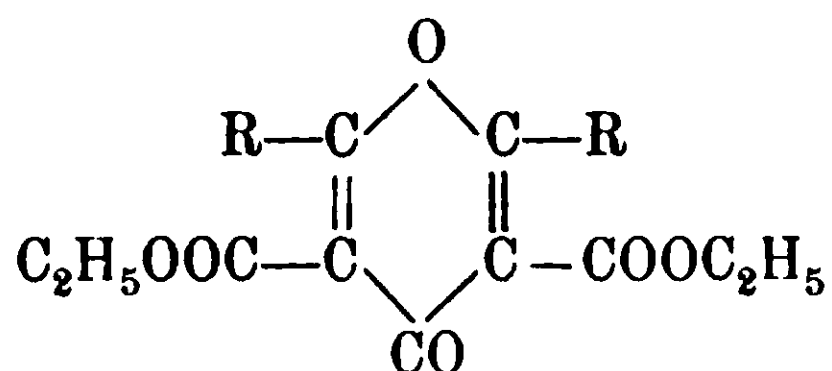
(1) Berichte **19**, 22.

(2) Annalen **257**, 272.

(3) La presento nota trovavasi già presso la direzione di questo giornale (consegnata il 10 gennajo 1891), qoando fu pubblicato il fascicolo 2° del volume **261** degli Annalen (chiuso il 29 dicembre 1890), nel quale sono contenute alcune memorie estese di v. Pechmann " sull'acido acetondicarbonico ecc. „. L' a. raccomanda di prepararne l'etere trattando l'acido *puro* oon alcool ed HCl: come dimostrano le nostre esperienze l'etere si ottiene allo stato di purezza sufficiente operando nel modo più sotto indicato.

L' a. prepara anche l'etere 2-6*difenilpirondicarbonico* con una reazione analoga alla nostra, facendo cioè reagire sull'etere acetondicarbonico separatamente per due volte 1 atomo di sodio e 1 molecola di cloruro di benzoile. Essendo questo composto per le sue proprietà identico con quello ottenuto da Feist (Berichte **23**, 3738) resta così anche dimostrato che per l' azione dell' ossicloruro di carbonio sull' etere rami-benzoilacetico si forma un vero derivato pironico.

i quali, come dimostra la sintesi del pirone che fra breve pubblicheremo, corrispondono alla formola generale

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & R-C & \diagup \; \diagdown & C-R & \\
 & \| & & \| & \\
C_2H_5OOC- & C & \diagdown \; \diagup & C & -COOC_2H_5 \\
 & & CO & &
\end{array}
$$

Nel caso speciale dell'etere di Conrad e Guthzeit abbiamo impiegato il cloruro d'acetile.

Etere acetondicarbonico. — Le indicazioni date da v. Pechmann (1) per la preparazione dell'acido acetondicarbonico non sono precise, poichè egli prescrive che bisogna riscaldare a bagno maria l'acido citrico con acido solforico finchè cessi lo sviluppo di ossido di carbonio e cominci quello di anidride carbonica. Questo limite però non si può distinguere nettamente perchè acido carbonico formasi assieme ad ossido di carbonio già subito dopo il principio della reazione, cosicchè se si volesse sospenderla, la massima parte dell'acido citrico rimarrebbe inalterata; protraendo d'altro canto il riscaldamento anche a lungo, si svolge sempre tanto ossido di carbonio da poter bruciare vivamente e si resta quindi in dubbio sulle quantità relative di ossido e di anidride carbonica: così ci è successo, in una delle tante prove, che pur avendo sospeso la reazione durante forte svolgimento di ossido di carbonio non abbiamo potuto rinvenire più tracce di acido acetondicarbonico. Nè crediamo che si possa dare un limite per la durata della reazione, poichè in numerosi tentativi fatti coll' istessa quantità di acidi citrico e solforico e variando solamente il tempo nel quale agiva l'acido solforico, non siamo riusciti ad avere rendimenti diversi. Dalla quantità di acqua poi che contengono, in piccole proporzioni, sia l'acido citrico deacquifato che l'acido solforico concentrato dipende molto per l'energia ed il rendimento della reazione: quest' ultimo è però sempre assai inferiore al teorico. Solo dopo un buon numero di prove si acquista una certa pratica per intuire quando la reazione è a buon punto.

Noi abbiamo ottenuto discreti risultati operando nel seguente

(1) Berichte **17**, 2542. Vedi anche la nota (3), pag. 293.

modo. — Fuso l' acido citrico in capsula, lo abbiamo mantenuto con una piccola fiamma a 140-145° per circa 4 ore; risolidificatosi fu pestato fino a ridursi in piccoli granuli, ma non in polvere.

Seguendo la prescrizione sommaria del brevetto di Meister Lucius Brüning (1) gr. 100 di questo acido furono riscaldati a b. m. con 200 gr. di acido solforico del commercio in un pallone che portava una bolla di lavaggio contenente soluzione di idrato baritico. Appena avuto un po' di precipitato nella soluzione baritica il pallone venne raffreddato in un miscuglio di sale e neve per sottrarre subito l' acido formatosi all'ulteriore decomposizione causata dall'azione dell'H_2SO_4 a caldo. Agitato indi bene il pallone e rinnovata la soluzione baritica si riscaldò di nuovo sino ad avere poco precipitato di carbonato baritico. Ripetuta questa stessa operazione per 3 volte, nel pallone rimaneva appena qualche grumo di acido citrico indecomposto ; indi si decantava versando il liquido sciropposo in cc. 200 di alcool assoluto e raffreddato bene in miscuglio frigorifero. Dopo 2-3 giorni di riposo si versava in molta acqua contenente del ghiaccio pesto, con che precipitavasi l'etere acetondicarbonico come olio giallognolo.

Noi non siamo riusciti a distillarlo nel vuoto, poichè si decomponeva alla pressione di 40 mm. ed alla temperatura del bagno=160°; lo abbiamo perciò adoperato senz' altro nelle nostre esperienze, avendoci anche indicato l' analisi che il prodotto era sufficientemente puro.

Infatti :

Gr. 0,5213 di sostanza disseccata nel vuoto sull' acido solforico diedero gr. 1,0022 di CO_2 e gr. 0,3307 di H_2O.

Su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{14}O_5$
C	52,43	53,46
H	7,08	6,93

Sale bisodico dell'etere acetondicarbonico. Fra le poche indicazioni che v. Pechmann dà sull'etere acetondicarbonico egli fa rilevare (2) che i 4 atomi di H dei due gruppi metilenici si lasciano sostituire successivamente con sodio, e che ciò risulta dalla costituzione dei

(1) Berichte **18**, Ref. 468.

(2) Berichte **18**, 2289. Vedi anche la nota (3), pag. 293.

prodotti chetonici ottenuti per scissione dell' etere sostituito. Siccome questi gruppi metilenici non lasciano sostituire ogni volta che un solo atomo di idrogeno noi abbiamo dapprima tentato di ottenere il sale bisodico $COOC_2H_5 . CHNa . CO . CHNa . COOC_2H_5$ in modo analogo come Harrow (1) preparò quello dell'etere acetacetico.

Ad una soluzione di gr. 2,25 di sodio in cc. 50 di alcool si aggiunsero 50 cc. di etere assoluto ed indi gr. 10 di etere acetondicarbonico sciolti in 20 cc. di etere anidro. Il liquido rimase limpido assumendo una colorazione gialla intensa, ma dopo aggiunta di due gocce d'acqua si rapprese tutto in una massa gelatinosa doliquoscentissima. Questa fu filtrata rapidamente nel vuoto, lavata con etere assoluto e tenuta per 8 giorni sull' acido solforico rinnovando spesso l' aria della campana fino a che la sostanza avesse acquistato una certa consistenza. Indi fu polverizzata e disseccata nel vuoto sull' acido solforico.

Il prodotto ridotto in polvere ha un colore giallo paglino; è molto deliquescente; la soluzione diluita di acido acetico rigenera piccola quantità di etere acetondicarbonico. I prodotti di varie reazioni non hanno però una composizione costante: in un solo caso abbiamo ottenuto un preparato contenente la quantità teorica di sodio; per lo più si formavano sali che contenevano sodio in più, onde non è improbabile che l' etilato sodico abbia agito come saponificante, tanto più che le combustioni conducono a quantità di carbonio e di idrogeno che si avvicinano a quelle richieste per il sale bisodico dell'acido acetondicarbonico,

$$COONa . CH_2 . CO . CH_2 . COONa \quad .$$

I. *a*) gr. 0,7490 di sostanza fornirono gr. 0,4300 di Na_2SO_4.
b) gr. 0,294 della stessa sostanza diedero gr. 0,169 di Na_2SO_4.

II. gr. 0,7598 di prodotto proveniente da altra preparazione fornirono gr. 0,5648 di Na_2SO_4.

III. gr. 0,1536 di sostanza ottenuta in altra preparazione diedero gr. 0,1104 di Na_2SO_4.

IV. gr. 0,2104 di sostanza da una 4ª prep. fornirono gr. 0,1491 Na_2SO_4.

(1) Annalen 201, 143.

Su 100 parti:

	trovato					calcolato per	
	I. *a*	I. *b*	II.	III.	IV.	$C_9H_{12}O_5Na_2$	$C_5H_4O_5Na_2$
Na	18,59	18,80	24,09	23,60	22,96	18,70	24,20

Non potendosi così preparare il sale bisodico allo stato di necessaria purezza noi, rinunciando all' idea di isolarlo, abbiamo fatto agire direttamente il sodio sull'etere acetondicarbonico diluito con un solvente inerte attenendoci nel complesso alle regole date da Wislicenus nel suo ben noto lavoro *sulle sintesi con etere acetacetico* (1).

Adoperammo anche noi come liquidi diluenti etere assoluto e benzolo e determinammo anzitutto la quantità di sodio che è capace di disciogliersi nell'etere acetondicarbonico. In un palloncino unito con refrigerante ascendente si introducevano per ogni determinazione gr. 10 di etere acetondicarbonico diluito coli' egual volume di solvente e poi a più riprese gr. 4 (un eccesso) di sodio ridotto in lamina e tagliato in striscette sottili. Cessato il vivo sviluppo di idrogeno che si manifesta in principio, si riscaldò a b. m. per 2—2 $^1/_2$ ore. Il liquido era passato dal suo colore giallo-chiaro ad un giallo più cupo: bisognava interrompere la reazione quando questo volgesse al rossastro essendo la comparsa di questa tinta indizio di decomposizione del prodotto. I pezzetti di sodio indisciolti venivano tirati fuori con un uncino, lavati rispettivamente con etere assoluto o benzolo, asciugati e pesati dentro un bicchierino contenente petrolio e tarato preventivamente.

I. gr. 10,2 di etere acetondicarbonico in soluzione eterea sciolsero gr. 2,0 di sodio.

II. gr. 10,45 di etere acetondicarbonico in soluzione eterea sciolsero gr. 2,2 di sodio.

III. gr. 9,8 di etere acetondicarbonico in soluzione eterea disciolsero gr. 1,9 di sodio.

IV. gr. 10,35 di etere acetondicarbonico in soluzione benzolica disciolsero gr. 2,3 di sodio.

(1) Annalen **186**, 184.

V. gr. 10,2 di etere acetondicarbonico in soluzione benzolica disciolsero gr. 2,25 di sodio.

VI. gr. 10,6 di etere acetondicarbonico in soluzione benzolica disciolsero gr. 2,4 di sodio.

Cioè su cento parti:

	trovato						calcolato per 2Na
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Na	19,6	21,05	19,4	22,2	22,06	22,6	22,77

Come si vede, nelle soluzioni in etere assoluto l' etere acetondicarbonico scioglie un po' meno di due atomi di sodio e ciò per la reazione che il sale sodico e molto meno solubile nell'etere assoluto di quello che non lo sia nel benzolo, cosicchè una parte del sale si deposita in sottile strato sulle lamine di sodio impedendo l'azione ulteriore, mentre invece in soluzione al benzolo i pezzetti conservano la loro superficie metallica splendente. Perciò da un canto è da preferirsi l'operazione in soluzione eterea non troppo diluita avvenendo quì la reazione a temperatura più bassa e decomponendosi per conseguenza meno sale sodico, come facilmente si osserva dal colore del liquido. D'altro canto però la reazione è più completa ed anche praticamente più comoda adoperando il benzolo, poichè si può diluire l' etere acetondicarbonico con 3-4 volumi di benzolo e rendere più maneggevole il liquido, e questa diluizione impedisce anche una decomposizione accentuata del sale sodico.

Etere dimetilpirondicarbonico. Gr. 20 di etere acetondicarbonico sciolti in 20 cc. di etere assoluto vennero aggiunti poco a poco di gr. 6 di sodio (2 atomi corrispondono a gr. 4,5) e poi riscaldati per 2 ore a b. m. Tolto indi il sodio non combinato si aggiunsero ancora circa 150 cc. di etere assoluto che lasciò precipitare una buona quantità di sale in istato assai diviso, e da un imbuto a rubinetto si fece gocciolare rapidamente la quantità calcolata di cloruro di acetile secco distillato sul sodio (gr. 12,8 corrispondenti a 2 molecole). La reazione fu energica e l'etere entrò in forte ebollizione.

Raffreddato il liquido, si agitò con acqua e si lasciò la soluzione eterea una notte sul cloruro di calcio fuso. Eliminato indi il solvente rimase un liquido denso, colorato, che dopo essere stato lasciato per un'ora circa sul b. m. si rapprese in una massa solida

impregnata da olio. Fu lavata con poco etere e poi cristallizzata dall'etere bollente, dal quale si depositò in grossi cristalli tabulari incolori (1).

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4060 di sostanza diedero gr. 0,8657 di CO_2 e gr. 0,2180 di H_2O.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{16}O_6$
C	58,15	58,21
H	5,96	6,00

Il prodotto oltre che per la sua composizione centesimale è identico anche per l' aspetto e tutte le proprietà coli' etere di Conrad e Guthzeit. È pochissimo solubile in acqua, si scioglie invece bene nell' alcool, nella benzina e nel cloroformio, nell'etere non è troppo solubile a freddo, ma di più a caldo. Fonde a 79-80°.

Da gr. 20 di etere acetondicarbonico si ebbero gr. 5,5 di prodotto, cosicchè per il rendimento è sempre da preferirsi il metodo di Conrad e Guthzeit.

Per maggiore conferma ne abbiamo preparato il composto lutidonico facendo agire l'ammoniaca concentrata a freddo sulla soluzione alcoolica e lasciando riposare per 4 giorni o, più rapidamente, riscaldando per circa $^1/_4$ d'ora a ricadere.

Si formarono degli aghi incolori che furono cristallizzati dall' alcool ed avevano il punto di fusione 220° e le proprietà del composto ottenuto da Conrad e Guthzeit.

All'analisi il prodotto fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,3804 di sostanza diedero cc. 17,6 di azoto misurati a 13° e 759^{mm}. di pressione.

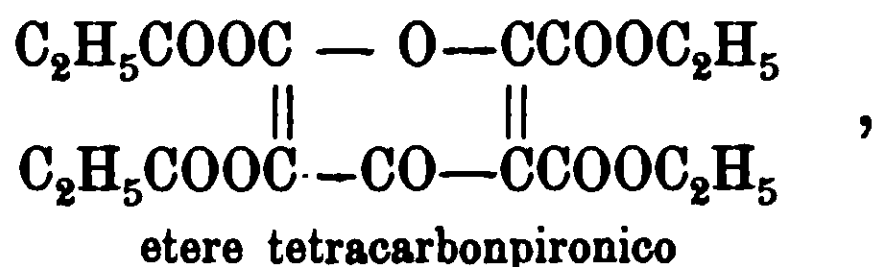
Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{17}NO_5$
N	5,41	5,24

(1) L'identità del nostro prodotto coll'etero di Conrad e Guthzeit viene confermata dal paragone cristallografico delle due sostanze che gentilmente ha voluto fare il Dr. Lorenzo Bucca. Le misure cristallografiche saranno pubblicate prossimamente.

Facendo agire sul sale bisodicc dell' etere acetondicarbonico diversi cloruri acidi si ottengono varii derivati del pirone. Così impiegando il cloruro di etilossalile $ClCO . COOC_2H_5$ siamo riusciti a preparare il composto più volte menzionato

$$\begin{array}{c} C_2H_5COOC - O - CCOOC_2H_5 \\ \quad\ \ \| \qquad\quad \| \\ C_2H_5COOC - CO - CCOOC_2H_5 \end{array},$$

etere tetracarbonpironico

dal quale abbiamo potuto eliminare sia 4 sia 2 gruppi $COOC_2H_5$ giungendo al pirone ed all' acido chelidonico, come fra breve descriveremo.

Per conseguenza bisogna ammettere che l'etere fusibile a 79-80^0 da noi preparato dal sale sodico dell' etere acetondicarbonico e $ClCOCH_3$ debba contenere lo stesso nucleo del pirone, e le esperienze riferite in questa nota, con le quali siamo riusciti ad identificare l'etere di Conrad e Guthzeit col nostro prodotto, dimostrano che i composti sintetici di Conrad e Guthzeit, Feist, ecc. appartengono tanto alla serie del pirone quanto gli acidi chelidonico, comanico ecc.

Palermo. Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche dirette alla sintesi del pirone.
III. Sintesi del pirone e dell' acido chelidonico;

di A. PERATONER e B. STRAZZERI.

La pubblicazione recente di Claisen *sopra una sintesi dell' acido chelidonico* (1) ci obbliga di rendere noto sollecitamente ciò che finora abbiamo ottenuto nelle nostre ricerche istituite coll' istesso scopo. Già qualche tempo fa eravamo riusciti ad avere fra le mani il pirone e l' acido chelidonico sintetici, come si può rilevare dalle nostre precedenti comunicazioni consegnate alla direzione di questo

(1) Berichte **24**, 111.

giornale nei primi di gennajo, ma per potere presentare un lavoro più completo su quest'argomento occorreva identificare con accuratezza i due composti, cosa che ha richiesto un certo tempo.

Un campione di chelidonato di calcio puro inviatoci con squisita gentilezza dal Prof. Adolfo Lieben da Vienna ci rese facile l'identificazione perfetta dei prodotti da noi ottenuti e noi compiamo il grato dovere di rendere quì pubbliche grazie all' egregio Professore per la cortesia usataci.

Essendo stato dimostrato rigorosamente da Lieben ed Haitinger (1) che l'acido chelidonico per azione degli alcali a caldo si scinde in 2 molecole di acido ossalico ed 1 di acetone, era molto naturale l'idea di tentare la sintesi dell'acido per condensazione dei due prodotti di scissione; — ma ogni tentativo finora istituito era fallito. Il Claisen stesso circa due anni fa (2) aveva invano cercato di preparare il detto acido con un metodo analogo a quello con cui ora vi riuscì. Verso quella stessa epoca noi provammo di condensare acetone ed acido ossalico anidri con l' anidride borica polverizzata, l'unico disidratante che non agisce così prontamente sull' acetone solo. Mescolate insieme le tre sostanze avvenne una reazione blanda con sviluppo di calore, mentre tutto si rapprendeva in una massa pastosa bruna, ma non ci fu possibile di isolarne un prodotto nuovo. Le attuali sintesi dell'acido chelidonico eseguite da Claisen e da noi dimostrano però chiaramente che esso può formarsi da acetone ed acido ossalico. Infatti mentre il Claisen condensa 1 mol. di acetone ed 2 di etere ossalico con eliminazione di due ossietili, noi facciamo agire sopra 1 mol. di sale sodico dell'etere acetondicarbonico $C_2H_5COO . CHNa . CO . CHNa . COOC_2H_5$, 2 mol. di cloruro di etilossalile $ClCO . COOC_2H_5$ ed eliminiamo dal composto formatosi due carbossietili $COOC_2H_5$.

Cloruro di etilossalile.—Per preparare questo composto seguimmo il metodo di Anschütz (3) con qualche modificazione. Si riscaldano a b. m. in un pallone unito con refrigerante ascendente gr. 100 di ossalato d'etile con gr. 150 di percloruro di fosforo (teoria 143). Il percloruro in queste condizioni non reagisce, ma si scioglie

(1) Monatsteile **5**, 346.
(2) Berichte **20**, 2188.
(3) Berichte **19**, 2159.

solamente in parte nell'etere ossalico e si deposita per raffreddamento in piccoli cristalli splendenti. Avvenuta la soluzione parziale si continua a riscaldare leggermente a fuoco nudo in modo che il liquido non arrivi a ricadere. Questo perde poco a poco il suo colore giallo, mentre contemporaneamente si osserva per un momento sviluppo di cloro che poi cessa. Se il liquido entra in ebollizione, si svolge cloruro di etile proveniente dalla decomposizione dell'etere glicolico clorurato che fu studiato da Anschütz (1): bisogna evitare che ciò avvenga, poichè la depurazione del prodotto cercato riesce allora difficile e lunga.

Dopo circa sei ore l'azione del percloruro è compiuta, lo che si osserva dallo scoloramento del liquido, e si procede oltre seguendo esattamente le prescrizioni di Anschütz, eliminando cioè per frazionamento l'ossicloruro formatosi. Alla pressione di 20-25^{mm} l'ossicloruro passa verso 50^0, mentre tutto il resto del liquido a 90-95^0. Il palloncino può essere riscaldato in bagno di acqua salata, ma bisogna allora adoperare il tubo capillare regolatore dell'ebollizione (2).

Il liquido che passa sopra 90^0 viene riscaldato in bagno di paraffina a 160-170^0 per circa 3 ore; dopo questo tempo lo sviluppo di cloruro di etile è finito e per distillazione frazionata (6-7 frazionamenti) si separa il cloruro di etilossalile bollente a 128-132^0 dall'etere ossalico inalterato. Il rendimento non è grande: da 100 gr. di ossalato di etile si ottengono circa 20 gr. di cloruro, ma questo metodo è sempre da preferirsi per la maggior semplicità a quello conosciuto prima della pubblicazione di Anschütz (3).

Etere pirontetracarbonico. — Preparammo nel modo già indicato nella precedente nota il sale bisodico dell'etere acetondicarbonico in soluzione benzolica e, tolto il sodio in eccesso, vi facemmo gocciolare rapidamente la quantità di cloruro d'etilossalile corrispondente a 2 molecole (gr. 14) per una di sale (da gr. 20 di etere acetondicarbonico).

Avvenuta la reazione riscaldammo ancora a ricadere, agitam-

(1) Loco cit.

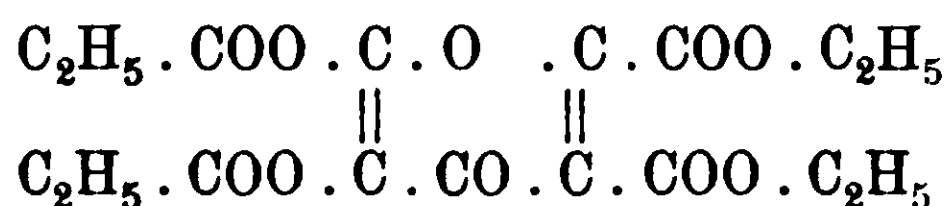
(2) Anschütz. *Die Destillation unter vermindertem Druck* bei H. Behrend in Bonn.

(3) Henry. Berichte 4, 599.

mo con acqua leggermente alcalina ed asciugammo lo strato galleggiante per una notte su $CaCl_2$. Scacciato indi il solvente rimase un olio di color giallo intenso che, tenuto ancora un' ora sul bagno maria, lasciò depositare dopo il riposo di circa un giorno minutissimi cristalli aghiformi. Sostituendo in un' esperienza l'etere assoluto al benzolo come solvente, ottenemmo un olio molto meno colorato, dal quale però solo dopo 8-10 giorni cristallizzò piccola quantità dello stesso corpo.

La sostanza ottenuta fu spremuta, poi lavata con un po' di etere e cristallizzata dall' etere in cui è molto solubile all' ebollizione. Il rendimento non è molto soddisfacente: da gr. 20 di etere acetondicarbonico ottenemmo gr. 2 circa di composto.

All'analisi diede numeri concordanti colla formola:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . COO . C . O \quad . C . COO . C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\; \| \qquad\quad \| \\ C_2H_5 . COO . C . CO . C . COO . C_2H_5 \end{array}$$

Infatti:

I. gr. 0,4156 di sostanza diedero gr. 0,8070 di CO_2 e gr. 0,2012 di H_2O.

II. gr. 0,3761 di sostanza diedero gr. 0,7295 di CO_2 e gr. 0,1841 di H_2O.

Cioè per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{17}H_{20}O_{10}$
	I.	II.	
C	52,96	52,90	53,12
H	5,38	5,44	5,21

L'etere pirontetracarbonico si presenta sotto forma di minutissimi aghi incolori, fusibili a 94°. È solubile in alcool, benzolo, acido acetico e cloroformio, poco nell' etere freddo ma molto in quello bollente. Si scioglie anche in piccole proporzioni nell'acqua bollente; per raffreddamento questa soluzione s' intorbida e deposita, dopo un giorno di riposo, lunghe lamine striate composte di aghi molto fragili. Si scioglie negli alcali a freddo fornendo la colorazione gialla caratteristica dei xanto-composti.

Etere piridontetracarbonico. Nell'ammoniaca acquosa diluita l'etere

è solubile a caldo; si osserva una fugace colorazione gialla, e facendo ricadere ancora per un quarto d'ora e svaporando il liquido si ottiene una sostanza cristallina incolora che contiene azoto. Cristallizzata dall' alcool bollente fu sottoposta all'analisi.

I. gr. 0,2180 di sostanza diedero gr. 0,4245 di CO_2 e gr. 0,1060 di H_2O.

II. gr. 0,3811 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto misurati a 15^0 e 762^{mm}.

Cioè su 100 parti:

C	53,11
H	5,40
N	3,38

Questi numeri conducono alla formola $C_{17}H_{21}O_9N$, per la quale si calcola:

C $^0/_0$	53,26
H "	5,22
N "	3,40

e dimostrano che la sostanza è il composto *piridonico* dell' etere sopradescritto.

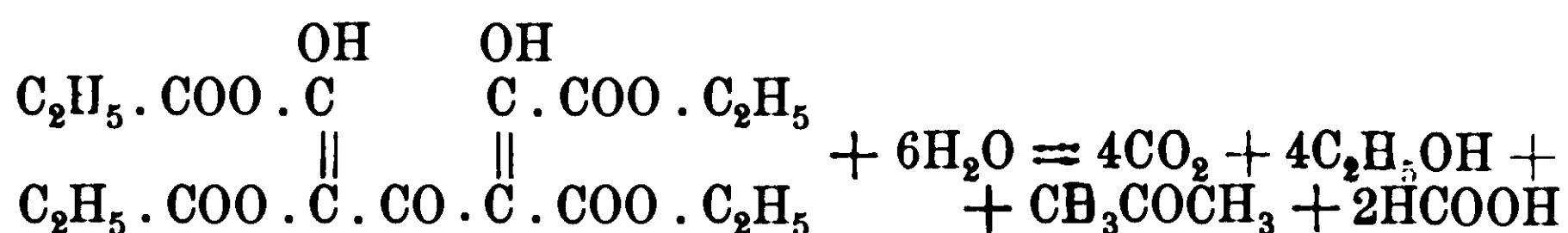
L'etere piridontetracarbonico cristallizza dall'alcool in aghi sottili incolori fusibili a 229°. È pochissimo solubile nell' acqua fredda, di più nella bollente. È una base debole: si scioglie infatti negli acidi concentrati freddi e riprecipita per aggiunta di molta acqua. Dagli idrati alcalini bollenti è disciolto senza colorazione. Non abbiamo studiato ulteriormente i prodotti di questa reazione.

Saponificazione dell'etere pirontetracarbonico.—Essendo quest'etere decomposto profondamente dagli alcali noi dapprima seguendo le indicazioni di Feist (1) per l'etere dimetilpirondicarbonico abbiamo fatto numerosi tentativi di saponificazione con acido solforico (1 : 2) senza potere però mai rintracciare un prodotto cristallizzabile.

Ci siamo poi accorti che poco dopo la dissoluzione dell' etere nell' acido solforico bollente tutto il liquido prendeva una tinta gialla e subito dopo cominciava un forte sviluppo di ossido ed

(1) Annalen **257**, 281.

acido carbonico che continuava anche quando si era tolta la fiamma. Questa reazione si spiega nel miglior modo ammettendo che per l'azione idratante dell'acido siasi prima formato lo xanto-composto, il quale, dopo l'eliminazione degli ossietili, per ulteriore assorbimento d'acqua abbia fornito, invece di acido ossalico, acido carbonico ed acido formico secondo l'equazione:

$$\begin{array}{llll} & \quad\quad\quad\quad OH & \quad OH & \\ C_2H_5 . COO . C & & C . COO . C_2H_5 & \\ & \quad\quad\quad\quad \| & \quad \| & + 6H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_5OH + \\ C_2H_5 . COO . C . CO . C . COO . C_2H_5 & & & + CH_3COCH_3 + 2HCOOH \end{array}$$

Da questo ultimo proverrebbe l'ossido di carbonio. Tale interpretazione ha bisogno però di una riconferma, perchè anzitutto dai xantocomposti generalmente gli acidi rigenerano i derivati pironici, perchè poi l'acido ossalico cogli acidi diluiti non si scinde così facilmente in CO_2, CO e H_2O, e in fine perchè l'etere chelidonico nelle identiche condizioni non si comporta ugualmente.

Siamo riusciti però ad ottenere dal nostro etere tetracarbonico sia l'acido chelidonico sia il pirone adoperando l'acido solforico più diluito e osservando certe precauzioni.

Acido chelidonico. Gr. 3 di etere pirontetracarbonico furono riscaldati con cc. 100 di acido solforico diluito (1 : 3 in peso) agitando fortemente finchè avvenisse la soluzione. Appena disciolto il prodotto, il liquido incoloro fu raffreddato e lasciato a riposo per 24 ore, dopo le quali si trovò cristallizzata una parte di etere pirontetracarbonico. Si filtrò e si aggiunse carbonato baritico (in altre esperienze $CaCO_3$) in polvere sino a reazione neutra, indi si filtrò da capo e si lavò la poltiglia di sali di bario per decantazione con acqua fredda. Da questa soluzione acquosa non ricavammo altro che il prodotto primitivo inalterato, fusibile a 94°.

I sali di bario si fecero poi bollire a più riprese con acqua; questa soluzione, filtrata, a b. m. lasciò un piccolo residuo di sale organico di bario poco solubile in acqua fredda. Fu trasformato in sale d'argento sciogliendolo in acqua bollente ed aggiungendo un po' di nitrato d'argento: per il raffreddamento si deposero aghi setacei che furono raccolti e lavati, poi sospesi in poca acqua bollente e decomposti con acido cloridrico. Eliminato il cloruro

argentico si svaporò il liquido, con che si ebbe l'acido sotto forma di aghetti bianchi intrecciati come feltro.

Questa sostanza è acido chelidonico come dimostrano le esperienze più sotto riferite. Da 3 gr. di etere fus. a 94° ricavammo gr. 0,2 di acido.

In seguito ottenemmo meglio lo stesso acido riscaldando in tubi chiusi a 120-130° per 6-8 ore l'etere pirontetracarbonico con 20 volte il suo peso di acqua aggiunta di 1 o 2 gocce di acido solforico. I tubi mostravano forte pressione e nel liquido di color giallo scuro contenutovi, si erano deposti fiocchi cristallini.

L'acido fu, come sopra, ottenuto puro preparandone prima il sale di bario o meglio di calcio, trasformando questo in sale argentico e decomponendo infine quest'ultimo con acido cloridrico. Anche in questo caso il rendimento non fu grande: da 5 gr. di etere ricavammo gr. 0,4 di acido.

Un'esperienza comparativa coll'acido chelidonico naturale dimostrò che esso non è decomposto dall'acqua acidulata a 120-130°. L'eliminazione di acido carbonico è lenta verso 170°, ma si compie prontamente a 180°.

Il nostro prodotto dopo essere stato disseccato a 100-110° e poi nel vuoto sull'acido solforico diede all'analisi numeri concordanti con quelli richiesti per un dicarboacido del pirone.

Gr. 0,4555 di sostanza diedero gr. 0,7567 di CO_2 e gr. 0,1001 di H_2O.

Cioè per cento:

	trovato	calcolato per $C_5H_2O_2(COOH)_2$
C	45,31	45,65
H	2,44	2,17

Dall'etere pirontetracarbonico teoricamente si possono formare per saponificazione ed eliminazione di due carbossili diversi acidi pirondicarbonici coi carbossili nei posti

(2,3) (2,5) (2,6) (3,5).

E se pure, per analogia con altri casi simili (1), si poteva ritenere come cosa più probabile l' eliminazione dei due carbossili in posizione 3 e 5, era necessario dimostrare rigorosamente che si trattasse quì di acido chelidonico (2-6 pirondicarbonico). Seguendo il consiglio del chiar.^{mo} Prof. Lieben abbiamo perciò trasformato l' acido da noi ottenuto in composto piridonico e questo nel suo bibromuro.

Già le proprietà del nostro prodotto erano identiche a quelle dell'acido chelidonico naturale. Infatti il nostro acido è in aghetti incolori intrecciati, solubili in acqua bollente, poco in quella fredda. Cristallizza con 1 molecola d' acqua che perde a 110-120^0 e nel vuoto sull'acido solforico.

Gr. 0,6142 di sostanza perdettero gr. 0,0537 d'acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_4O_6 + H_2O$
H_2O	8,74	8,91

L'acqua perduta non viene riassorbita completamente per esposizione all'aria. L'acido si scioglie nei carbonati alcalini senza colorare la soluzione, negli idrati alcalini invece producendo una colorazione gialla e, dopo aver fatto bollire per qualche tempo la soluzione, si avverte l'odore dell'acetone. Il sale di calcio è solubile a freddo, meglio a caldo. Non abbiamo potuto determinarne l' acqua di cristallizzazione per insufficienza di materiale. Il sale d' argento cristallizza in begli aghi lunghi incolori, pochissimo solubili nell'acqua fredda, alquanto in quella bollente. L' acido disseccato preventivamente a 110^0 e poi nel vuoto fonde verso 230-235^0 (2) e sviluppa contemporaneamente anidride carbonica. Si forma un olio che per raffreddamento si solidifica; ma volendo adoperare l' acido per ulteriori esperienze non abbiamo tentato di caratterizzare in questo modo il pirone formatosi essendo anche noto dalle esperienze

(1) Annalen **237**, 281.

(2) Secondo Lieben ed Haitinger 240^0, Claisen 262^0.

di Lieben ed Haitinger che dall'acido chelidonico si ottiene appena il 30 % di pirone.

Azione dell' ammoniaca. L' acido si sciolse nell' ammoniaca concentrata; riscaldata la soluzione a ricadere assunse un colore giallo, che perdette per l' ebollizione prolungata; avemmo cura di supplire di tanto in tanto l'ammoniaca volatilizzata. La soluzione ottenuta fu concentrata ed indi aggiunta di un eccesso di acido cloridrico; il precipitato, cristallizzato dall' acqua bollente, si presenta sotto forma di una polvere bianca cristallina.

L'analisi conferma la formola dell'acido ammonchelidonico.

Gr. 0,3879 di sostanza disseccata nel vuoto su H_2SO_4 diedero cc. 36,7 di azoto misurato a 20° e 754,8^{mm} di pressione.

Cioè per cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5O_5N$
N	7,79	7,65

Il prodotto è quasi insolubile in acqua fredda, difficilmente solubile nella bollente. Si scioglie negli alcali senza colorarsi e riprecipita per aggiunta di acidi diluiti. Col percloruro di ferro dà una colorazione rosso-giallastra. Il sale ammoniaco dà per l' aggiunta di nitrato d'argento un precipitato gelatinoso insolubile in acqua. Riscaldato l'acido in tubicino verso 225° si raggruma; indi si osserva sviluppo di acido carbonico e rimane uu olio giallastro che per raffreddamento si solidifica (ossipiridina).

Abbiamo preparato il *bibromoderivato* dell' acido ammonchelidonico sospendendo questo nell' acqua ed aggiungendo a piccole porzioni del bromo. Quando il liquido rimase giallo si portò a secco e si scacciò l' acido bromidrico svaporando più volte con acqua. Il residuo fu infine cristallizzato dall' acqua bollente, dalla quale si deposita con 2 molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,5816 di sostanza perdettero a 120° e poi nel vuoto su H_2SO_4 gr. 0,0530 di acqua e fornirono gr. 0,5757 di AgBr.

Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_3O_5NBr_2 + 2H_2O$
H_2O	9,11	9,55
Br	42,12	42,44

Il prodotto si presenta in aghetti incolori, solubili facilmente in acqua calda, poco nella fredda. La sua soluzione fornisce col percloruro di ferro la colorazione rosso-fucsina caratteristica e col nitrato d'argento il precipitato insolubile. Riscaldata verso 200^0 si decompone sviluppando acido carbonico.

Le proprietà di tutti questi derivati confrontate con quelle dei composti preparati da Lieben ed Haitinger mettono fuori dubbio che dei 4 acidi pirondicarbonici isomeri noi abbiamo avuto fra le mani l'acido chelidonico.

Pirone. — Abbiamo ottenuto il pirone stesso dall'etere pirontetracarbonico spingendo nella saponificazione l'azione dell'acido solforico diluito fino al punto in cui comincia appena la decomposizione profonda del prodotto impiegato. 6 gr. di etere fusib. a 94^0 furono disciolti in acido solforico (1 : 3) caldo ed indi si continuò a riscaldare la soluzione sino a che comparisse una leggera colorazione gialla accompagnata da sviluppo gassoso incipiente.

Si neutralizzò con carbonato baritico o calcico e si raccolse dopo filtrazione la soluzione acquosa fredda. Dai sali indisciolti, lavati, fu mediante acqua bollente ricavato ancora un poco di acido chelidonico nel modo solito passando per il sale d'argento. Circa 0,1 gr.

La soluzione acquosa fredda fu svaporata a piccolo volume e poi soprasaturata con cloruro di calcio fuso e perfettamente neutro. Si evita così la decomposizione che sarebbe inevitabile quando si volesse, seguendo le indicazioni di Feist (1), saturare con idrato potassico in pezzi. Agitando la poltiglia giallastra per 8-10 volte con etere, disseccando e distillando la soluzione eterea ottenemmo un residuo oleoso quasi incoloro che dopo raffreddamento si solidificò completamente. Era circa 1 grammo.

Dopo essere rimasto per 15 giorni nel vuoto sull'acido solforico diede all'analisi numeri che concordano colla formula del pirone.

(1) L. c.

Gr. 0,3353 di sostanza diedero gr. 0,7662 di CO_2 e gr. 0,1292 di H_2O

Cioè per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_4O_2$
C	62,32	62,49
H	4,28	4,16

Il prodotto ottenuto è in piccoli cristalli quasi incolori, i quali quando sono disseccati nel vuoto sull' H_2SO_4 fondono a 30° (uon corretto). Lieben ed Haitinger indicarono 32°,5 come temperatura di fusione del pirone. Per la piccola quantità di prodotto non abbiamo potuto determinarne il punto d'ebollizione. È solubilissimo nell'acqua, ha reazione neutra; si scioglie nell'idrato potassico con colorazione gialla intensa e, dopo aver fatto bollire la soluzione, questa riduce il liquido di Fehling e dà con un po' di jodio la reazione del jodoformio.

Per caratterizzare meglio il nostro pirone lo abbiamo trasformato in piridone e bibromopiridone.

Piridone. Feist non avendo potuto ottenere direttamente dal dimetilpirone il lutidone corrispondente (2-6 metilpiridone) crede di potere riferire ciò alla stabilità del nucleo pironico isolato e nota anche che il pirocomano (pirone) si comporta in modo analogo verso l'ammoniaca (1).

Dalle esperienze di Lieben ed Haitinger (2) però risulta che essi per semplice svaporamento con ammoniaca riuscirono a trasformare il pirone nell' ossipiridina identica a quella preparata dall' acido ammonchelidonico.

Noi non abbiamo potuto ottenere con tanta facilità il piridone, ma siamo riusciti nell'intento riscaldando a 120-140° per 6 ore il pirone con grande eccesso di ammoniaca acquosa concentrata e svaporando indi a b. m. Rimase una massa incolora costituita da cristalli tabulari. Il piridone così ottenuto ha tutte le proprietà di quello proveniente dall' acido ammonchelidonico : è facilmente

(1) L. c.

(2) Monatstefte 5, 363.

solubile nell' acqua specialmente nella calda, quasi insolubile in etere, cloroformio e benzina. Disseccato nel vuoto sull'acido solforico si fonde a 147° (148°,5 corr. Lieben e Haitinger). Ha il comportamento caratteristico verso la soluzione di jodio in joduro potassico; fornisce il cloroplatinato cristallino solubile in acqua.

Non lo abbiamo analizzato, ma vi abbiamo fatto agire subito il bromo.

Bibromopiridone. Fu preparato aggiungendo alla soluzione acquosa di piridone acqua di bromo sino a colorazione persistente. I cristalli precipitati furono lavati ed asciugati nel vuoto su H_2SO_4.

All'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,3114 di sostanza diedero col metodo della calce gr. 0,4618 di AgBr.

Cioè su 100 parti:

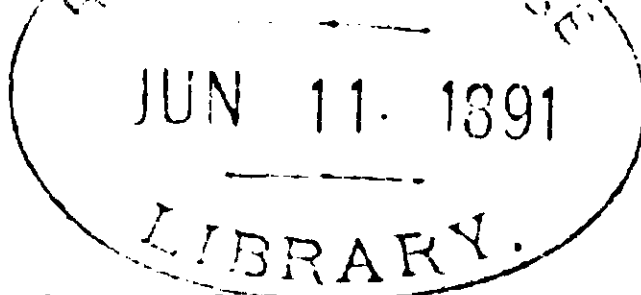
	trovato	calcolato per $C_5H_3Br_2ON$
Br	63,11	63,24

Ha l' aspetto e le proprietà già descritte da Hofmann e da Lieben ed Haitinger, è cioè solubile in alcali ed acidi concentrati; dà in soluzione ammoniacale il composto argentico; fornisce il cloroplatinato cristallino quando, alla soluzione cloridrica si aggiunge il cloruro di platino sciolto pure in HCl conc.

Da quanto abbiamo esposto risulta chiaramente che i composti da noi preparati sinteticamente sono l'acido chelidonico e il pirone. Resta però poco chiarito come questi due prodotti siansi potuto ottenere simultaneamente giacchè anche il nostro acido chelidonico non è capace di trasformarsi in pirone per l'azione relativamente blanda dell' acido solforico diluito a 120-130°. Tenuto conto della grande facilità con cui si decompone profondamente l'etere pirontetracarbonico a reazione inoltrata, si potrebbe forse ammettere che i 4 carbossili vengano eliminati contemporaneamente; ciò spieghe-

rebbe anche il rendimento così piccolo in acido chelidonico, il quale formerebbesi per una reazione secondaria.

Noi cercheremo di estendere queste ricerche e tenteremo anzitutto la sintesi di derivati ossidrilici del pirone (facendo agire l'etere clorocarbonico sul sale sodico dell'etere acetondicarbonico), i quali dovrebbero avere un' importanza speciale per l' analogia coll'acido meconico.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Ricerche sul carbazol;

di G. MAZZARA.

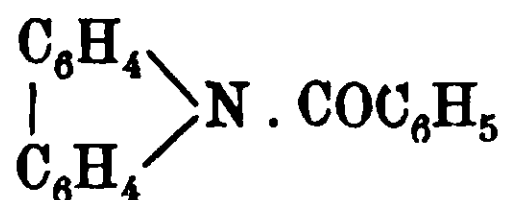
(*Giunta il 22 gennajo 1891*).

Benchè molti composti organici azotati in questi ultimi anni siano stati oggetto di ricerche più o meno dettagliate, tuttavia il carbazol, quantunque conosciuto da parecchio tempo, non ha attirato in special modo l'attenzione di nessuno studioso.

Tra i pochi derivati sinora noti possiamo citare, l'idrocarbazol, l'acido carbazolico, alcuni derivati alogenici, quattro tetranitrocomposti, l'acido carbazoldisolfonico descritto prima da Graebe e Glaser (1) ed in seguito da J. Bechold (2) ed il diammidocarbazol ottenuto da Täuber (3) scaldando in un tubo per 10 ore a 180-190° il cloridrato di diammidobenzidina con HCl. Però, eccettuato quest'ultimo, nulla si conosce intorno alla loro costituzione. Mancano i mononitro ed i dinitrocomposti. Solo nella comunicazione di un brevetto, sulla preparazione dei tetrazoderivati del carbazol, si fa cenno di un dinitrocomposto, e del suo prodotto di riduzione, senza descriverne le proprietà e darne le analisi.

Ho creduto quindi non privo di una certa importanza intraprendere lo studio dei derivati di questo composto difenilimidico, ed in questa prima nota mi limito a descrivere i risultati sinora ottenuti, riserbandomi quanto prima, di ritornare più diffusamente sull'argomento.

Benzoilcarbazol (4)

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \Big> N . COC_6H_5$$

Si prepara questo composto riscaldando in pallone a 160–170°

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 347.

(2) Berich. Chem. Ges. **23**, 2114.

(3) „ „ „ **23**, 3266.

(4) In una nota sulla m-s-fenilcarbazocridina, inserita in questa Gazzetta 1890, pag. 410, il prof. Bizzarri ha descritto il benzoilcarbazolo. Avendo io ottenuto quest'etere con un metodo più facile e meno dispendioso ho creduto conveniente farlo oggetto di questa nota.

a bagno ad olio una molecola di carbazol con una di cloruro di benzoile. — Per gr. 10 di carbazol ho impiegato gr. 9 del secondo, cioè a dire un leggero eccesso di quest' ultimo. La reazione incomincia verso i 150° dando luogo alla fusione del carbazol in un liquido verde-bluastro ed allo sviluppo di acido cloridrico. — L'operazione dura circa due ore. Il contenuto del pallone si tratta a caldo con una soluzione diluita di carbonato sodico per decomporre il cloruro di benzoile che non è entrato in reazione. Dopo raffreddamento la massa solida si separa per filtrazione dal liquido, e si purifica cristallizzandola più volte dall' alcool bollente. Il benzoilcarbazol si depone sotto forma di aghi setacei fus. a 98,5° e dotati di colore verde-cromo assai sbiadito. Questo nuovo composto è assai solubile nell'etere solforico e nell'acido acetico, specialmente a caldo.

A quest' ultimo impartisce una colorazione verde intensa. Si scioglie poco nel benzol, meno ancora nell'etere di petrolio.

Bollito con acqua, nella quale si fonde senza sciogliersi, in parte volatilizza emanando un odore disgustoso.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,3790 di sostanza $\sqrt{\frac{754}{8^0}}$ diedero cmc. 15,6 d'N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cmc. 15,03,

II. gr. 0,3913 $\sqrt{\frac{758,37}{6^0}}$ cmc. 14,9 d'N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cmc. 14,5.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
N =	4,93	5,20	5,16

— Il benzoilcarbazol, bollito per un certo tempo con una soluzione acquosa di idrato di potassio al 20 %, non si decompone; però colla potassa alcoolica si scinde in carbazol ed acido benzoico. Questa decomposizione mostra che il benzoilcarbazol è un etere, vale a dire che esso ha il gruppo benzoile legato all'azoto.

Per stabilire con maggior sicurezza la natura non chetonica di questo derivato, ho creduto conveniente sottoporlo all'azione dell'idrossilammina e della fenilidrazina.

A tale intento gr. 4,5 di benzoilderivato sciolti in alcool meti-

lico si scaldano a bagno maria per molte ore con gr. 2 di cloridrato di idrossilammina e gr. 3 di carbonato sodico.

La soluzione calda, separata dal cloruro di sodio per filtrazione, deposita col raffreddamento una sostanza cristallina, che si constatò essere, per le sue proprietà fisiche, carbazol.

L'idrossilammina dunque, agendo, sul benzoilcarbazol, lo scinde in carbazol ed in benzamide. Questo ultimo composto però, trovandosi in piccola quantità e mescolato col primo, non si potè nettamente constatare.

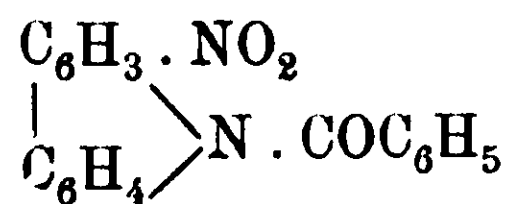
Il benzoilcarbazol, sciolto in alcool etilico e bollito per qualche ora con 1 mol. di fenilidrazina, rimane inalterato.

Facendo agire il cloruro di benzoile sul carbazol ho osservato che in alcune preparazioni si forma anche, in piccola quantità, una sostanza insolubile nell'etere. Ad essa forse si deve il color violetto-bluastro che presentano le soluzioni alcooliche nella purificazione del nuovo derivato, giacchè la sostanza pura, sciolta nell'alcool, gl'impartisce solo una colorazione debolmente violetta.

Debbo infine menzionare che in questa reazione si forma pure in piccola quantità, una sostanza giallastra discretamente solubile nell'alcool, che pel suo aspetto resinoso non ho potuto finora studiare. Ma potendo essa probabilmente essere un isomero non tralascerò d'intraprenderne la ricerca.

Azione dell'acido nitrico sul benzoilcarbazol.

Nitrobenzoilcarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . NO_2 \\ | \quad\quad \searrow \\ C_6H_4 \nearrow N . COC_6H_5 \end{array}$$

Graebe e Glaser (1), nella loro memoria sul carbazol, fanno cenno dell'azione dell'acido nitrico sopra questo composto. Graebe (2) in seguito facendo agire l'acido nitrico concentrato sul carbazol, ottenne un tetranitroderivato. Più tardi Ciamician e Silber (3)

(1) Liebig's Annalen **163**, 343.
(2) Liebig's Annalen **202**, 26.
(3) Gazz. Chim. vol. **12**, 277.

nitrando l'acetilcarbazol, riuscirono a separare quattro tetranitrocarbazoli isomeri.

Essendo scopo di queste ricerche lo stabilire la costituzione dei derivati del carbazol ho tentato di ottenere, facendo agire l'acido nitrico prima sul benzoilcarbazol sciolto in acido acetico glaciale, un prodotto monosostituito che meglio degli altri già noti si potrebbe prestare alla determinazione delle formole dei composti del carbazol.

A tale intento ho sciolto a caldo gr. 9 di benzoilcarbazol in gr. 55 di acido acetico glaciale, e la soluzione ancora tiepida, prima cioè che si depositasse parte della sostanza, si è trattata poco per volta con gr. 18 di acido nitrico (d. 1,48).

Coll'aggiunta dell'acido il colore della soluzione dal verde passò al rosso-bruno. La reazione si completò scaldando qualche minuto a bagno maria. Il liquido, talvolta subito e talvolta dopo un certo tempo, si rapprese in una massa cristallina, la quale dopo raffreddamento, si filtrò alla pompa per separarla dall' acido acetico e dall' eccesso di acido nitrico. La parte cristallina rimasta sul filtro si purificò cristallizzandola un paio di volte dall'acido acetico bollente, dal quale si separa col raffreddamento in pagliette gialle splendenti fus. 181°. La sostanza è solubile a caldo nell'etere solforico e nel benzolo, pochissimo nell'alcool e nell'etere di petrolio. L' ebollizione, anche prolungata, colla potassa acquosa la lascia inalterata.

Colla quantità di benzoilderivato sopra impiegata si ebbero gr. 7 di prodotto perfettamente puro. Quella parte di sostanza che resta nel solvente acetico, dal quale si separa o precipitandola con acqua o lasciando svaporare spontaneamente le soluzioni, essendosi presentata sotto l' aspetto resinoso, non è stata pel momento sottoposta a veruna ricerca per conoscere se per caso si tratti di un isomero.

All'analisi la sostanza diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3470 di sostanza, essiccata in una corrente di aria secca a 110° diedero $\sqrt{\frac{745,89}{1,7^0}}$ cmc. 25,3 d' N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cmc. 24,57.

Vale a dire in rapporti centesimali:

Trovato N = 8,93 calcolato N = 8,86

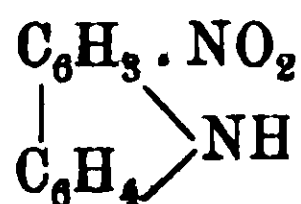
Gr. 0,3993 di sostanza, essiccata a 110° in una corrente di aria secca diedero gr. 1,0646 di CO_2 e gr. 0,1672 di H_2O.

In rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C	72,71	72,15
H	4,63	3,79

AZIONE DELLA POTASSA ALCOOLICA SUL BENZOILNITBOCARBAZOL.

Mononitrocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . NO_2 \\ \vert \quad \searrow \\ \quad\quad NH \\ C_6H_4 \nearrow \end{array}$$

Gr. 5 di benzoilnitrocarbazol si fecero bollire, a bagno maria in un pallone congiunto ad apparecchio a ricadere, per alcune ore con gr. 50 di potassa alcoolica al 6 %. Il prodotto della reazione, il quale aveva una tinta rossa, si liberò colio svaporamento dall' alcool, si lavò con acqua, sino a reazione non più alcalina ed indi si fece cristallizzare dall' alcool bollente, dal quale si separò col raffreddamento in pagliette o squamette prismatiche, talvolta addossate in modo da formare dei grossi cristalli. La sostanza fonde a 210° in un liquido rosso. È poco solubile anche a caldo nell'acido acetico, nel cloroformio e nel benzol; quasi insolubile nell'etere solforico ed in quello di petrolio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,3916 di sostanza diedero $V \frac{758,99}{6^0}$ cmc. 40 d'N; $V \frac{760}{0^0}$ 39,08 cmc.

II. gr. 0,3884 di sostanza diedero $V \frac{750,9}{8,5^0}$ cmc. 41,2 d'N; $V \frac{760}{0^0}$ cmc. 39,47.

In rapporti centesimali:

Trovato I. N = 12,53

" II. N = 12,76

Calcolato per la precedente formola N = 13,20.

Io sono ora occupato nello studio di questi derivati, e spero di poterne quanto prima rendere di pubblica ragione i risultati.

Parma. Istituto di Chimica. Gennaio 1891.

Studî sull' essenza di limone;

di V. OLIVERI.

(*Giunta il 20 gennajo 1890*).

I.

SULLA COMPOSIZIONE DELL'ESSENZA DI LIMONE.

Il frutto del limone, *Citrus limonum*, contiene nei suoi strati sotto-epidermici, una sostanza oleosa che in commercio è conosciuta col nome di essenza di limone.

Nella Sicilia si estrae dai frutti che non sono buoni per i lunghi viaggi. Con tre o quattro tagli verticali si separa la scorza dal frutto; queste sezioni si ripiegano celeremente dall' interno all' esterno pressandole sopra una spugnetta in modo che le glandolo, nel rompersi, cacciano fuori il liquido, il quale va a raccogliersi nelle spugnette comprimenti.

Questo lavoro è fatto a mano e le persone a ciò addette (*sfumaturi*) vi acquistano tanta destrezza da poter raccogliere da una a due libbre di essenza al giorno, secondo la stagione.

Il metodo d'estrazione non è dei migliori, cagiona molte perdite di prodotto, ma è l'unico che si adopera in questo paese.

L'essenza di limone, da recente preparata, è un liquido oleoso, scorrevole, leggiero, di colore giallo canarino, di odore spiritoso sui generis, di sapore acre e pungente. Ha reazione neutra, non riduce il nitrato di argento ammoniacale ed i suoi vapori colorano in rosso-scarlatto il burro di antimonio.

Il suo peso specifico è di 0,860 a 16°. È otticamente attiva ed

il suo potere rotatorio specifico varia da $(\theta)_D + 69^0,75$ a $+ 72^0,10$ a 16^0.

L' essenza di limone invecchiando si trasforma parzialmente in sesquiterpene inattivo. Si ossida all' aria assumendo un colorito più cupo ed allora manifesta una debole reazione acida.

Ozonizza l' ossigeno dell'aria e , come l' essenza di terebentina, fornisce con il sangue e la tintura di guajaco la caratteristica reazione colorata.

Distillata a vapor d' acqua passa quasi interamente , lasciando nel pallone distillatore poca sostanza amorfa della consistenza di pece, di color giallo-bruno che contiene resti di sostanze vegetali.

Quando il prodotto della distillazione a vapore d' acqua viene raccolto frazionatamente e queste frazioni, disseccate sul carbonato potassico fuso , si ridistillano frazionatamente a fuoco nudo , si perviene a separare tre terpeni i quali bollono rispettivamente:

la 1ª porzione tra $170\text{-}170^0,5$ e costituisce quasi la quindicesima parte della massa;

la 2ª porzione tra $176\text{-}178^0$ e comprende la massima parte dell'essenza, circa i nove decimi;

la 3ª porzione, in quantità minima, bolle tra $240\text{-}242^0$.

Oltre a questi terpeni l' essenza di limone pare che contenga qualche altro terpene isomero, che forma bromocomposti liquidi; esso dovrebbe trovarsi tra i prodotti che passano tra i $172\text{-}180^0$.

L'essenza di limone invecchiata di molti anni fornisce una larga quantità di sesquiterpene bol. tra i $240\text{-}242^0$ e dei prodotti che bollono tra i $250\text{-}340^0$: probabilmente dei politerpeni.

Questo fatto l'ho potuto constatare in un'essenza di limone che ritrovai nel gabinetto di chimica generale della R. Università di Palermo; essenza che il Professore Cannizzaro aveva fatto preparare verso il 1867.

1ª *Porzione — Limonene* $C_{10}H_{16}$ *bol.* $170\text{-}170^0,5$.

Esso forma la parte più volatile dell' essenza di limone; è un liquido incoloro, mobilissimo, con l'odore caratteristico dell'essenza. La sua densità a 0^0, è di 0,8867 ed il suo potere rotatorio specifico $(\theta)_D + 64^0,82$ a 16^0.

Disciolto in anidride acetica, dietro aggiunta di acido solforico concentrato, si colora in rosso vivo. La sua composizione corrisponde alla formola $C_{10}H_{16}$ come dimostrano l'analisi elementare ed una determinazione di densità del suo vapore.

Infatti:

I. gr. 0,1817 di essenza fornirono gr. 0,5865 di anidride carbonica e gr. 0,1986 di acqua.

Questi dati riportati alla composizione centesimale danno:

Carbonio	88,00
Idrogeno	12,11

II. gr. 0,0493 di sostanza, con il metodo di Meyer, fornirono cc. 9,4 di vapore a t. 15°,4 e 755 mm. di pressione, che corrisponde all'idrogeno eguale a 2.

Densità di vapore	138,26

Questi risultati si adattano bene alla composizione di un terpene della formola $C_{10}H_{16}$ cbe richiede:

Carbonio	88,23 %
Idrogeno	11,77 %
Densità di vapore H = 2	136

Il limonene sopradescritto si combina direttamente con il bromo e con l'acido cloridrico, formando un tetrabromuro ed un dicloridrato, che sono stati preparati nei modi seguenti:

$C_{10}H_{16}Br_4$—Tetrabromuro del limonene boll. a 170°.

Un volume del terpene bollente a 170° è stato disciolto (1) in 4 vol. di alcool e 4 vol. di etere e sopra la soluzione raffreddato a 0°, si sono fatti gocciolare 0,7 volumi di bromo. Il prodotto, lavato con alcool freddo e quindi disciolto nell'etere acetico bollente, fu ottenuto oleoso; ma dopo qualche tempo si rapprese in una massa cristallina fusibile verso i 31°.

Disseccato nel vuoto sopra l' acido solforico se ne determinò il

(1) Wallach. Ann. vol. 227, p. 280.

bromo. I risultati dell'analisi fornirono il 69,90 % di bromo, mentre il composto $C_{10}H_{16}Br_4$ ne richiede per cento il 70,17.

$C_{10}H_{18}Cl_2$—Bicloridrato del limonene boll. a 170°.

Venne preparato sottomettendo all' azione dell' acido cloridrico gassoso sino a rifiuto, un miscuglio a peso eguale di limonene boll. a 170° ed etere anidro (1); svaporato l' etere, il prodotto fu fatto gocciolare sopra porcellana porosa e cristallizzare dall'alcool.

È in tavolette esagonali, incolori, fusibili a 50° e mostra avere gli stessi caratteri del cloridrato di limonene del Wallach.

Una determinazione di cloro di questo composto diede dei numeri corrispondeuti al 34,20 %; mentre un cloridrato $C_{10}H_{18}Cl_2$ vuole per % :

Cloro 33,97

2ª *Porzione — Limonene boll. a 176-178°.*

Questo isomero costituisce la massima parte dell' essenza di limone, bolle tra i 176-178°. È un liquido incoloro, mobile, di odore di essenza di limone. La sua densità a 0° è di 0,8990 ed il suo potere rotatorio specifico di $(\theta)_D + 76°,75$.

Disciolto in anidride acetica e trattato con acido solforico concentrato si colora in rosso vivo.

La sua composizione corrisponde pure alla formola $C_{10}H_{16}$, come lo dimostrano la sua analisi elementare, la determinazione di densità del suo vapore con il metodo di Meyer ed il suo peso molecolare, calcolato con il metodo di Raoult.

Infatti:

I. gr. 0,2660 di sostanza produssero gr. 0,8620 di anidride carbonica e gr. 0,2873 di acqua che corrispondono al percento di

Carbonio	88,34
Idrogeno	11,99

II. gr. 0,0592 di sostanza diedero cc. 10,3 di vapore alla temperatura di 14°,8 ed alla pressione di 758 mm.

(1) Oglialoro. Gazz. chim. 1875, pag. 467

Questi numeri riferiti alla molecola dell' idrogeno eguale a 2 danno:

Densità di vapore 137,48

III. gr. 1,2482 di sostanza sciolti in gr. 36,8553 di benzina fus. a 5°,34 fecero discendere il punto di congelamento a 4°,08.
Costante presa = 49; coefficiente di abbassamento 0,372.

Peso molecolare 132

Questi dati si adattano bene alla formola $C_{10}H_{16}$ che richiede come si disse:

Carbonio	88,23
Idrogeno	11,77
Peso molecolare	136

Anche questo terpene si combina direttamente col bromo e con l'acido cloridrico formando i corrispondenti composti tetrabromurato e dicloridrato che sono stati preparati nei modi sopra indicati.

$C_{10}H_{16}Br_4$ — Tetrabromuro del limonene boll. a 176-178°.

È stato cristallizzato dall'etere acetico e si presenta in cristalli romboedrici fus. a 102-103°.
Contengono il 69,70 % di bromo.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ — Dicloridrato del limonene boll. a 176-178°.

Si presenta in squamette solubili in alcool e fusibili a 50°.
Contiene il 33,05 di cloro.

3ª *Porzione — Sesquilimonene $C_{15}H_{24}$ boll. a 240-242°*

Esiste in pochissima quantità nell' essenza di limone di recente preparata. L'essenza vecchia ne contiene molto dippiù ed in ragione diretta del tempo scorso. Bolle tra i 240-242° e passa stentatamente a vapor d'acqua.

È un liquido spesso quasi vischioso, leggermente colorato in giallo, con odore debole di essenza di limone, la sua densità a 0°

è di 0,9847. È otticamente inattivo, solubilissimo nell'etere, discretamente nell'alcool.

Disciolto in anidride acetica e trattato con acido solforico, imbrunisce senza dare colorazione rossa,propria degli altri limoneni.

La sua composizione corrisponde alla formola $C_{15}H_{24}$, ch'è stata confermata dai risultati della sua analisi elementare e della determinazione della sua grandezza molecolare con il metodo di Raoult.

Infatti :

I. gr. 0,2402 di sostanza fornirono gr. 0,7778 di anidride carbonica e gr. 0,2530 di acqua.

Cioè in 100 parti :

Carbonio	88,30
Idrogeno	11,69

II. gr. 1,3966 di sostanza disciolta in gr. 41,2718 di benzina fusibile a $5^0,34$ fecero abbassare il punto di congelamento a $4^0,49$.

Costante presa = 49 : sostanza 3,384 %, coefficiente di abbassamento 0,251.

Peso molecolare	195

Un sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ vuole per cento :

Carbonio	88,23
Idrogeno	11,77
Peso molecolare	204

Il sesquiterpene si combina direttamente col bromo e con l'acido cloridrico formando dei composti incristallizzabili.

Essi sono stati preparati coi metodi sopra indicati.

$C_{15}H_{24}Br_4$ — Tetrabromuro del sesquiterpene bol. 240-242⁰.

È un liquido pesante, incoloro , che venne purificato lavandolo parecchie volte con alcool freddo e disseccato nel vuoto sulla calce viva. Non cristallizza , nemmeno con un raffreddamento di 20^0 sotto lo zero.

All'analisi ha dato numeri corrispondenti al 60,88 per cento di bromo; mentre il composto $C_{15}H_{24}Br_4$ vuole il 61,06 per cento di bromo.

$C_{15}H_{26}Cl_2$—Dicloridrato del sesquiterpene boll. a 240-242°.

È un liquido incristallizzabile, che venne purificato lavandolo a più riprese con acqua distillata sino a tanto che questa non reagiva acida con le carte esploratrici. Poi fu disciolto nell' alcool bollente che lo abbandonò col raffreddamento sotto forma di un olio giallastro.

Disseccato nel vuoto sopra la calce viva ed analizzato mostrò contenere il 24,60 % di cloro.

La teoria per un dicloridrato dalla formola $C_{15}H_{26}Cl_2$ vuole per 100:

Cloro 25,45

II.

Metodo per riconoscere la sofisticazione dell'essenza di limone con acqua ragia (1).

L' essenza di limone viene spesso in commercio sofisticata con l'essenza di terebentina o acqua ragia.

La frode è difficile ad essere scoperta, perchè l'essenza di limone e quella di terebentina sono entrambe formate di terpeni che hanno la stessa composizione e variano di poco nei loro caratteri fisici e chimici.

L'essenza di limone, come abbiamo potuto vedere dalle suindicate esperienze, si compone quasi esclusivamente di limonene boll. a 176-178°, di piccole quantità di terpene boll. a 170-170°,5 e di sesquiterpene bol. tra 240-242°.

L' essenza di terebentina è costituita di pinene o terebenteni bollenti tra 155-168°.

Il limonene mostra i seguenti caratteri chimici (2): trattato con bromo in soluzione etereo-alcoolica, fornisce un tetrabromuro $C_{10}H_{16}Br_4$, cristallizzato in rombi emiedrici fusibili tra 104–105°; con l'acido cloridrico gassoso dà un dicloridrato $C_{10}H_{18}Cl_2$ fusibile a 50°; in contatto all' anidride acetica ed acido solforico si tinge

(1) Lavoro eseguito per incarico del Ministero di agricoltura.

(2) Annalen der Chemie vol. **225**, p. 314—vol. **228**, p. 277—vol. **230**, p. 272 —vol. **238**, p. 78—vol. **239**, p. 1—vol. **252**, p. 24 e seg.

in rosso, i suoi vapori colorano in rosso-scarlatto il burro di antimonio.

Tra i caratteri fisici si distinguono: il suo punto di ebollizione situato fra 177° e 178°; la sua densità a 0° di 0,8990; il suo potere rotatorio specifico di $(\theta)_D + 76,75$ ed il suo coefficiente di rifrazione $n_A = 1,47308$.

Il terebene, proveniente dal Pinus maritima, detto essenza di terebentina francese mostra le seguenti reazioni chimiche (1): con bromo in soluzione alcoolico-eterea fornisce un tetrabromuro $C_{10}H_{16}Br_4$ liquido; ed in soluzione eterea con HCl gassoso produce un monocloridrato liquido bol. a 120° a 45 mm.; in contatto all'anidride acetica ed acido solforico concentrato si tinge parimenti in rosso, ed i suoi vapori colorano anche in rosso-scarlatto il burro di antimonio.

Tra i caratteri fisici abbiamo (2): il suo punto di ebollizione situato tra i 155° e 157°, la sua densità a 0° di 0,8749; il suo potere rotatorio specifico di $(\theta)_D - 36,43$ ed il suo coefficiente di rifrazione $n_A = 1,464491$.

Essendo riuscita vana la ricerca di una reazione colorata atta a far conoscere la presenza del terebene nell' essenza di limone, era conseguente rivolgere le indagini sui caratteri fisici e chimici che differenziano questi due terpeni.

L' esame dei prodotti della loro bromurazione riuscirebbe di poca utilità, perchè, come abbiamo veduto nella prima parte di questo lavoro l' essenza di limone contiene terpeni che forniscono dei tetrabromuri liquidi.

La separazione dell' essenza di terebentina da quella di limone per mezzo della distillazione frazionata, non potrebbe dare risultati pratici, poichè l' essenza di limone contenendo dei terpeni bollenti a 170° questi si potrebbero confondere con il pinene bollente a 168-169°.

Il peso specifico è quasi lo stesso nelle due essenze, nè una piccola differenza porterebbe conoscenza sulla sofisticazione o no di esse.

(1) Jahresbericht 1860, p. 54 — Bulletin de la Soc. Ch. de Paris t. **40**, p. 323—Berichte t. **12**, p. 1133.

(2) Gladstone. Journal of the chemical Society vol. **49**, p. 613 e 623.

L'esame dei prodotti dell'azione dell'acido cloridrico sulla essenza di limone per determinare il cloro sopra una quantità nota di cloridrato fornirebbe dei dati precisi. Infatti l' essenza di limone che contiene dei terpeni che producono bicloridrati, alla clorurazione danno prodotti con il 33,97 p. $^0/_0$ di cloro, mentre i terpeni dell' essenza di terebentina, che formano monocloridrati, danno prodotti con il 20 p. $^0/_0$ di cloro.

L'analisi quindi di un miscuglio di essi darebbe una percentuale di cloro in meno da poter servire come criterio per giudicare della loro purezza. Questo metodo però sarebbe troppo lungo, di difficile esecuzione e poco pratico per i bisogni commerciali.

La differenza notevole e di più facile apprezzamento dei due terpeni sta nel potere rotatorio che essi esercitano sulla luce polarizzata, che essendo in senso inverso ne rendono più sensibile la percezione con un istrumento adatto.

Su questo fatto ho stabilito il metodo di ricerca. Per tale studio ho adoperato un Polarimetro Laurent costruito dai signori Schmidt e Haensch di Berlino. Le operazioni sono state fatte con tubi di 20 cm. di lunghezza ed alla temperatura di 16^0 a 19^0.

L'essenze di limone da me esaminate ed i risultati ottenuti sono i seguenti:

Indicazione dell'essenza	Fabbricante dal quale fu ritirata l' essenza	Anno in cui fu prodotta	Densità a temperatura conosciuta	Gradi osservati al polarimetro
A	F. Trasselli	1885	0,856 a 22^0	+ 117^0
B	id	1889	0,865 a 19^0	+ 119^0,8
C	Bonomo F. P.	1888	0,855 a 22^0	+ 118^0,00
D	id.	1889	0,860 a 16^0	+ 118,40
E	id.	1890	0,860 a 16^0	+ 123,60
F	Società Agrumaria	1889	0,854 a 22^0	+ 119.50
G	id.	1890	0,860 a 16^0	+ 120,40
H	B. Hamnett	1889	0,856 a 22^0	+ 118,90
L	Preparata in Labor.	1890	0,857 a 18^0	+ 120,30
M	Prep. in Laboratorio	1890	0,860 a 18^0	+ 120,00

Dallo esame di questi risultati si desume facilmente che l'essenza di limone, invecchiando, perde del suo potere rotatorio e che tra i limiti di 117^0 e 123^0,6 si ha una media di 120^0 per le essenze pure.

Alle stesse osservazioni ho sottomessi quattro compioni di terebentene, provenienti dal *Pinus maritima*, chiamate in commercio essenza di terebentina francese.

La prima (A') vecchia di più anni, trovavasi nel laboratorio e l'ho distillata raccogliendo la porzione bollente tra 156^0 e 157^0.

La seconda (B') mi venne fornita dal signor Strazzeri farmacista.

La terza (C') mi fu apprestata dal signor Dato farmacista che l'aveva ritirata dalla Casa Böhringer di Mannheim.

La quarta (D') me l'ero procurata nel basso commercio e l'ho purificata per ottenere il terebentene puro, servendomi della porzione bollente a 156^0,5.

Ecco i risultati ottenuti:

Indicazione dell'essenza di terebentina	Peso specifico	Gradi osservati al polarimetro
A'	0,881 a 22^0	— 45^0,5
B'	0,875 a 16^0	— 58^0,8
C'	0,875 a 16^9	— 64^0,0
D'	0,870 a 16^0	— 58^0,86

È detto, per il potere rotatorio che le sostanze esercitano sulla luce polarizzata, che l'angolo di deviazione è proporzionale alla lunghezza del tubo che servì per l'osservazione e che due forze di potere rotatorio di segni contrari si sommano algebricamente: Io nello esperimentare miscugli di essenza di limone di potere rotatorio conosciuto con essenza di terebentina di potere rotatorio anche esso conosciuto ho trovato la conferma di queste leggi.

Consegno nella seguente tavola i risultati delle osservazioni accanto a quelli ricavati col calcolo:

Essenza di limone adoperata	Quantità in cc.	Essenza di terebentina adoperata	Quantità in cc.	Gradi di deviazione	
				Osservati	Calcolati
E	95	C'	5	+ 114°,20	+ 114°,32
E	90	C'	10	+ 104°,7	+ 104°,84
E	70	C'	30	+ 67°,20	+ 67°,32
E	34,9	C'	65,1	+ 0°,10	+ 0°,00
D	90	C'	10	+ 100°,30	+ 100°,16
D	70	C'	30	+ 63°,60	+ 63°,68
D	70	A'	30	+ 69°,00	+ 69°,23
D	70	B'	30	+ 65°,30	+ 65°,24

Dalle esperienze fatte possiamo dunque ritenere che la media dei gradi dell' angolo di deviazione della luce polarizzata per la essenza di limone pura è di $+120^0$ e per l' essenza di terebentina ordinaria di -55^0 con tubi della lunghezza di 20 cm.

Ammesso questo come un fatto costante avremo: che ogni centesimo di essenza di terebentina aggiunta all' essenza di limone darebbe $1^0,75$ di meno nell' osservazione al polarimetro con un tubo di 20 cm.

Con questi criteri si può scrivere la seguente tabella:

Essenza di limone sofisticata con essenza di terebentina	Potere rotatorio
al 0 %	120°
al 1 „	118°,25
al 2 „	116°,50
al 3 „	114°,75
al 4 „	113°,00
al 5 „	111°,25
al 6 „	109°,50
al 7 „	107°,75
al 8 „	106°,00
al 9 „	104°,25
al 10 „	102°,50
al 11 „	100°,75
al 12 „	99°,00
al 13 „	97°,25
al 14 „	95°,50
al 15 „	93°,75
al 16 „	92°,00
al 17 „	90°,25
al 18 „	88°,50
al 19 „	86°,75
al 20 „	85°,00

L' esame di questo specchietto fa vedere che l'uso del polarimetro non solo è utile a riconoscere la sofisticazione in quantità minime, p. e. il 2 %; ma serve ancora a constatare la quantità di essenza di terebentina aggiunta.

Il metodo è dunque sicuro e di facile esecuzione. L' osservazione si fa alla temperatura ordinaria, che l'oscillazione di 15° a 30° gradi non ne disturba i risultati.

Un semplice polarimetro di Laurent con tubo di 20 cm. è quanto occorre.

Si filtra l'essenza sospetta, se ne riempie il tubo in modo da non lasciarvi aria, si mette nella camera dello strumento e si osserva.

La deviazione osservata di 116° in giù decide sicuramente della sofisticazione dell' essenza.

Questi dati corrispondono all'essenza sofisticata con terebenteni francesi.

Nel caso, non ordinario, di adulterazione con essenze di terebentina russa, inglese ed americana il percento di queste sostanze

estranee farebbe diminuire sempre l'angolo di deviazione dell'essenza sofisticata, ma in rapporto minore di quello sopra indicato, sufficiente però a distinguere l'impurezza.

Infatti:

L' essenza russa, che proviene dal Pinus silvestris, costituita qnasi esclusivamente di silvestrene, è destrogira con un potere rotatorio eguale a $(\theta)_D + 11^0,78$. L' essenze inglese ed americana che si estraggono dal Pinus australis formate, di australene, sono anch'esse destrogire con un potere rotatorio eguale a $(\theta)_D + 13^0,16$.

Queste sostanze aggiunte nel rapporto del 10 per cento ridurrebbero l' angolo di deviazione dell' essenza di limone, osservato con un tubo di 20 cm. a circa 110^0 o $110^0,17$ e non a $102^0,50$ come nell'adulterazione con terebentine francesi.

Palermo. Laboratorio chimico della R. Stazione Agraria, Dicembre 1890.

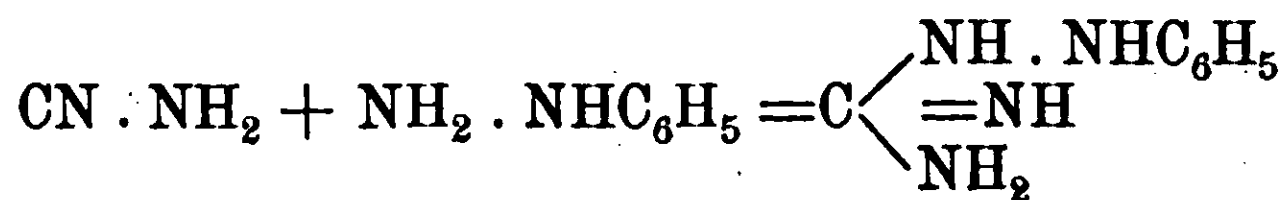
Ricerche sulla guanidina.

I. Anilguanidina;

di GUIDO PELLIZZARI.

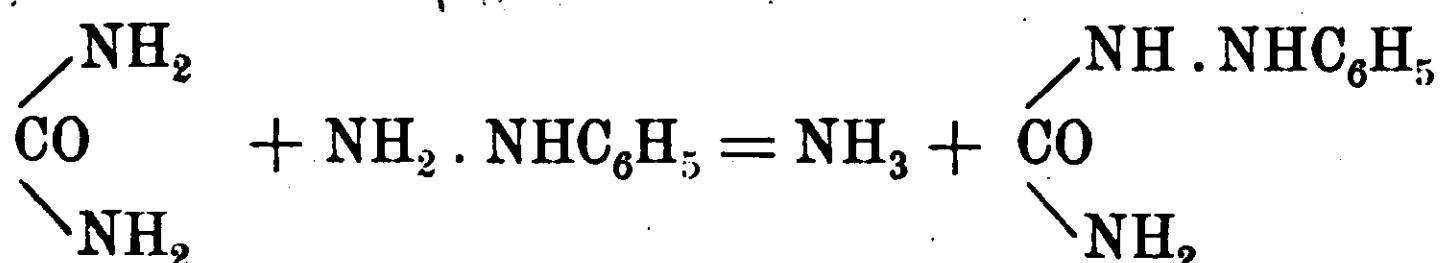
(*Giunta il 13 gennajo 1891*).

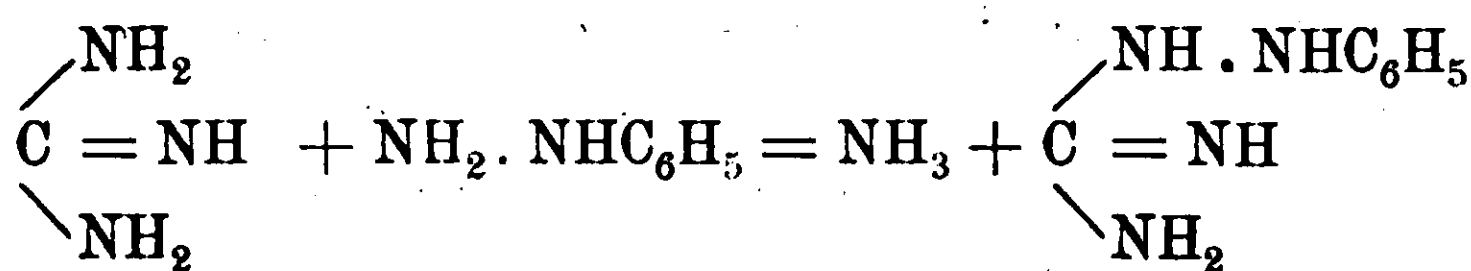
In seguito ad altre mie ricerche sull' azione della fenilidrazina sui composti amidati (1) ho voluto studiare in qual modo la cianamide si comporta colla fenilidrazina, allo scopo poi di arrivare alla sintesi di sostanze a catena chiusa contenenti più atomi di azoto. La cianamide agisce sul cloridrato di fenilidrazina dando, per addizione, il cloridrato di anilguanidina

$$CN . NH_2 + NH_2 . NHC_6H_5 = C \begin{cases} NH . NHC_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

L'analogia fra l' urea e la guanidina e le reazioni a cui danno luogo, mi ha suggerito poi un altro metodo di preparazione dello stesso composto.

(1) Gazz. chim. it. 1886, p. 200.

Nel rammentato mio lavoro dimostrai come le amidi, agendo sulla fenilidrazina, conducano alle fenilidrazidi corrispondenti. Coll'urea si ebbe la reazione seguente:

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + NH_2 . NHC_6H_5 = NH_3 + CO\begin{cases}NH . NHC_6H_5\\NH_2\end{cases}$$

che poi fu ripetuta da Pinner (1) e da Skinner e Ruhemann (2). La stessa reazione avviene colla guanidina

$$C\begin{cases}NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases} + NH_2 . NHC_6H_5 = NH_3 + C\begin{cases}NH . NHC_6H_5\\=NH\\NH_2\end{cases}$$

Alla descrizione di queste due reazioni e dei derivati che ho ottenuto coll'anilguanidina e l'etere acetilacetico, faccio precedere alcune osservazioni sulla preparazione della *cianamide.*

La cianamide, ottenuta la prima volta da Cannizzaro e Cloez col cloruro di cianogeno e l'ammoniaca, si prepara oggi più comodamente col metodo di Volhard (3) desolforando cioè la solfurea coll'ossido giallo di mercurio. L'autore dice che da 30 grammi di solfurea, in diverse prove, ottenne da 8 a 10,5 grammi di cianamide, mentre la quantità calcolata è 16 gr. Altri sperimentatori ne ottenevano anche meno ed Engel (4) spiegò questa perdita colla formazione del composto mercurico CN . NHg, che appunto si forma in soluzione acquosa colla cianamide e l'ossido di mercurio. Questa spiegazione non è però troppo soddisfacente, perchè Volhard dice di aggiungere l'ossido di mercurio finchè, saggiando il liquido col nitrato d'argento ammoniacale, si constati ancora della solfurea indecomposta. Perciò eseguendo la preparazione in quel modo è assai difficile che si abbia la formazione di una notevole quantità di cianamide mercurica. Drecksel (5) modificando un poco

(1) Berichte 1887, p. 2358.
(2) Juorn. of the chem. Soc. 1888, p. 550.
(3) Juorn. für prak. Chem. [2] **9**, p. 24.
(4) Bull. **24**, p. 272.
(5) Juorn. für prak. Chem [2] **11**, p. 284,

le modalità della preparazione, cioè concentrando un poco a b. m. la soluzione della cianamide ottenuta e lasciandola poi evaporare nel vuoto ottenne un maggior rendimento. Da 100 gr. di solfurea ottenne 42 gr. di cianamide mentre la quantità teorica è gr. 55,26.

Eseguendo la preparazione della cianamide mi son convinto che il rendimento è teorico e che la perdita più o meno rilevante, che sempre si osserva, dipende da una proprietà della cianamide non ancora stata osservata da altri: cioè dalla sua facile volatilità col vapor d'acqua. Quando si fa bollire una soluzione di cianamide, raccogliendo i vapori in un refrigerante, si trova nel liquido distillato una notevole quantità di cianamide.

Se la soluzione si evapora a b. m. anche in questo caso una certa quantità di cianamide è trasportata dal vapore e ciò si constata adattando sopra la capsula un imbuto condensatore di V. Meyer e saggiando il liquido condensato col nitrato d'argento ammoniacale. Ciò si osserva anche per soluzioni diluite. Per stabilire che veramente nel processo di Volhard tutta la solfurea si trasforma in cianamide, in una preparazione con 45 gr. di solfurea, feci il dosamento della cianamide in una parte aliquota della soluzione ottenuta, precipitandola col nitrato d'argento ammoniacale; decomponendo poi il prodotto al calore e pesando l'argento ricavato.

	trovata	calcolata
Cianamide	gr. 21,43	24,86

Ora dalle recenti ricerche di Emich (1) si sa che il dosamento della cianamide col derivato argentico conduce ad una perdita dal 10 al 12 per cento e quindi tenendo conto di ciò, si deduce che la cianamide formata corrisponde veramente alla quantità teorica. Non potendosi impedire quella perdita, dovuta alla volatilità coi vapori d'acqua, sarà dunque bene di fare intervenire nella preparazione della cianamide la minor quantità d'acqua possibile, concentrare rapidamente la soluzione e compiere l'evaporazione nel vuoto sull'acido solforico. L'impiego dell'imbuto condensatore torna utile, perchè oltre a rendere più rapida l'eva-

(1) Monatsheft. 1889, 328.

porazione, condensa poi, insieme al vapor d'acqua un poco di quella cianamide che sfugge.

Cianamide e cloridrato di fenilidrazina.

L' addizione della cianamide ai cloridrati delle amine primarie fu studiata da Erlenmeyer (1) ottenendo così le guanidine monosostituite. L'applicazione di questa reazione al cloridrato al fenilidrazina mi condusse ad ottenere una guanidina, in cui ad un atomo d'idrogeno di uno dei gruppi NH_2, si trova sostituito il gruppo (NHC_6H_5).

Gr. 18 di cianamide e 60 gr. di cloridrato di fenilidrazina furono sciolti in circa 300 gr. d' alcool e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per 12 ore. Mano a mano che la reazione si compieva, saggiavo piccole quantità della soluzione col nitrato d' argento ammoniacale. Finchè vi è cianamide libera si vede formarsi il noto precipitato giallo di cianamide argentica e poi dopo un momento si ha riduzione dovuta alla fenilidrazina.

Quando la reazione è finita si osserva la sola riduziono, da attribuirsi, sia ad un poco di fenilidrazina libera che sempre rimane, sia al nuovo prodotto anch'esso riducente. Allora si distilla la massima parte dell' alcool, si versa la soluzione rimanente io un bicchiere, si aggiunge acqua e un po' d' acido cloridrico e si scaccia per evaporazione l'alcool rimanente.

Nel raffreddamento il prodotto si depone in bei cristalli rossastri. Per concentrazione delle acque madri si ha una nuova quantità di sostanza e poi rimane un liquido siropposo, cho non depone più cloridrato di anilguanidina, ma il cloridrato di un' altra base che ancora non ho studiato. Il rendimento è del 50 per $^0/_0$.

L'anilguanidina libera è difficile ad ottenersi.

Trattando il cloridrato con una soluzione di potassa concentrata, si separa in gocciolette che dopo un momento si trasformano in aggregati di cristallini aghiformi gialli. Se la soluzione è diluita allora rimane disciolta.

All'aria si altera prontamente è quindi e difficile averla pura. I suoi sali son ben cristallizzati.

(1) Berichte 2, p. 896.

Il *cloridrato d'anilguanidina* $C_7H_{10}N_4,HCl$ cioè il prodotto diretto della reazione si purifica cristallizzandolo due o tre volte dall'acqua acidulata con acido cloridrico. Si ottiene in cristalli aghiformi colorati leggermente in giallo. La valutazione del cloro fu fatta nella soluzione acquosa col metodo di Volhard.

I. gr. 0,1010 di sostanza consumarono 5,65 cc. di soluzione $\frac{NO_3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,01905 di cloro.

II. gr. 0,113 di sostanza consumarono 6 cc. di $\frac{NO_3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,0213 di cloro.

III. gr. 0,229 di sostanza dettero 60 cc. d'azoto a 20° e 760mm corrispondenti a 55,8 cc. a 0° e 760mm = gr. 0,06999.

E sopra 100 parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
Cl	18,86	18,84	—	19,03
N	—	—	30,56	30,02

È molto solubile a caldo nell'alcool e nell'acqua, meno nell'acido cloridrico. Fonde decomponendosi a 226°. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Il *cloroplatinato* $(C_7H_{10}N_4\ ,\ HCl)_2PtCl_4$ precipita in forma di una polvere gialla pesante, aggiungendo cloruro platinico alla soluzione acquosa del cloridrato. Al microscopio apparisce costituito da cristallini prismatici spesso geminati a croce.

Gr. 0,4521 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,1245 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt	27,53	27,41

Si scioglie a caldo nell'acqua, ma prolungando il riscaldamento, si separa del platino ridotto. A freddo la riduzione avviene dopo qualche tempo.

Il *carbonato* $(C_7H_{10}N_4)_2CO_3H_2\ ,\ H_2O$. Si ottiene sciogliendo il cloridrato in un poco acqua calda ed aggiungendo una soluzione satura di carbonato sodico.

Si separa quasi subito in piccoli cristalli leggermente rossastri, che furono raccolti alla pompa e quindi cristallizzati dall'alcool.

Così si ottengono delle squamette bianche lucenti, che all'aria lentamente si colorano in rosso. Si può anche cristallizzare dall'acqua, ma essa lo depone più colorato che dall'alcool. Contiene una molecola d'acqua, che non perde nel vuoto, ma che va via riscaldando alla stufa verso 60° con parziale decomposizione del composto. L'acqua perciò non si può dosare direttamente, ma bisogna dedurla dai resultati dell'analisi elementare.

I. gr. 0,267 di sostanza seccata nel vuoto dettero CO_2 = gr. 0,465 e H_2O = gr. 0,151.

II. gr. 0,2626 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,457 e H_2O = gr. 0,1516 e parti centesimali.

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_7H_{10}N_4)_2CO_3H_2$, H_2O
C	47,49	47,42	47,36
H	6,28	6,40	6,41

Questo carbonato al calore si decompone perdendo ammoniaca e dando origine ad una nuova base di cui mi occuperò prossimamente. Esso serve alla formazione di altri sali.

L'*acetato* $C_7H_{10}N_4 . C_2H_4O_2$ fu ottenuto saturando con acido acetico la soluzione alcoolica del carbonato. Siccome è molto solubile, fa d'uopo evaporare un po' d'alcool e aggiungere etere, allora si depone in piccoli cristallini bianchi lucenti decomponibili a 195°. Gr. 0,2474 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,4676 e H_2O = gr. 0,155.

	trovato °/₀	calcolato
C	51,54	51,42
H	6,95	6,66

Cloridrato di fenilidrazina e carbonato di guanidina.

Parti uguali delle due sostanze furono intimamente mescolate, introdotte in un matraccio e scaldate a bagno di acido solforico. Circa a 100° la massa si rigonfia, fonde e sviluppa acido carbonico e vapor d'acqua. La temperatura fu inalzata fino a 180° e mantenuta tale per circa mezz'ora. Si ebbe sviluppo d'ammoniaca e imbrunimento della massa. Il prodotto fu sciolto in acido cloridrico allungato e la soluzione fu filtrata e concentrata. Così si ottenne il cloridrato di anilguanidina che venne purificato per ulteriori

cristallizzazioni nell'acqua acidulata. Questo processo che in apparenza sembra più semplice dell'altro non è però preferibile, perchè dà un prodotto impuro e colorato e quindi in fine il rendimento del prodotto puro è scarso.

Anilguanidina ed etere acetilacetico.

Volli studiare l'azione dell'etere acetilacetico sull'anilguanidina, giacchè era prevedibile di arrivare con ciò ad un composto a catena chiusa. In un palloncino furono posti gr. 10 di cloridrato di anilguanidina, gr. 7 di etere acetilacetico, gr. 2,8 di carbonato sodico secco e 50 cc. d'alcool. Il liquido fu fatto bollire a ricadere per circa 7 ore. Rimase indisciolto il cloruro sodico formato e l'alcool, determinata la reazione, fu distillato per circa due terzi. Fu aggiunto quindi dell' acqua e qualche goccia di acido acetico fino a reazione acida. Nel raffreddamento si depose un prodotto cristallizzato colorato in giallo. Il rendimento fu di grammi 8. Per cristallizzazione dall' alcool si ottenne in cristalli bianchi i quali riscaldati si colorano in rosso decomponendosi lentamente senza fondere.

I. gr. 0,2516 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,5658 e H_2O = gr. 0,133.

II. gr. 0,218 di sostanza dettero 47,8 cc. d'azoto a $16^0,5$ e 761^{mm} corrispondenti a 45 cc. a 0^0 e 760^{mm} = gr. 0,05644 N.

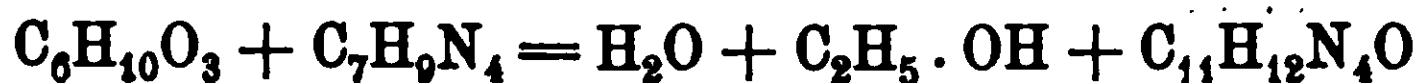
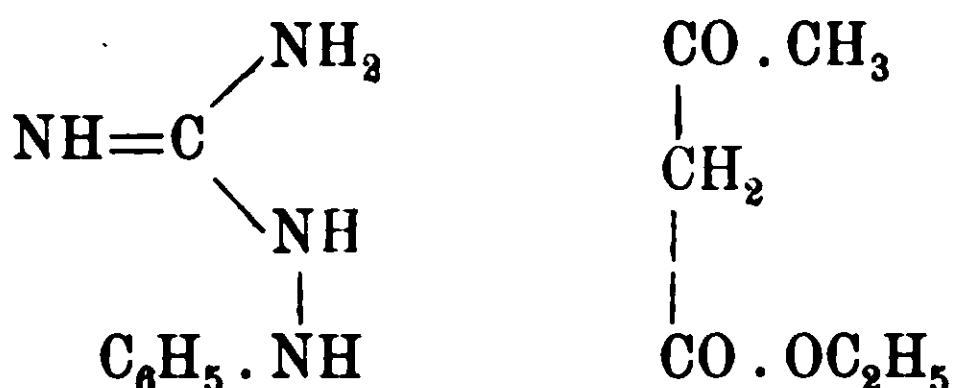
E sopra 100 parti :

	trovato
C	61,32
H	5,87
N	25,88

Questi valori corrispondono alla formula $C_{11}H_{12}N_4O$ per la quale si calcola :

C	61,11
H	5,55
N	25,92

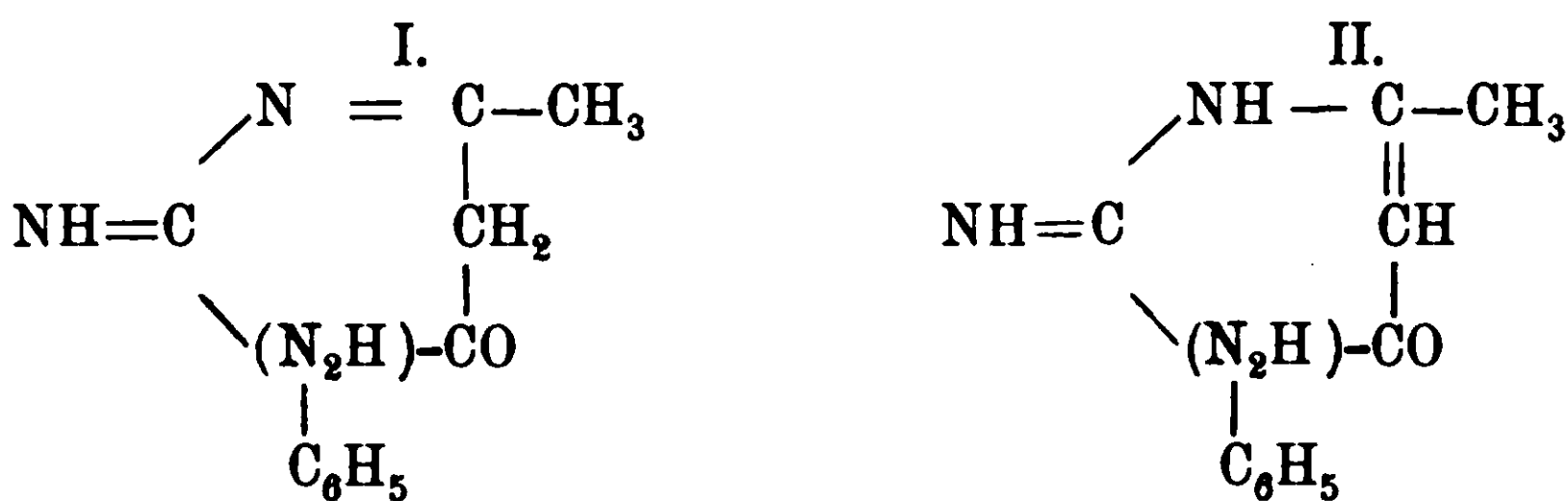
Il composto dunque prende origine dai due costituenti per eliminazione di alcool e di acqua, a seconda dell'equazione :

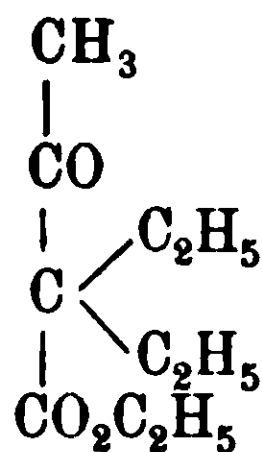
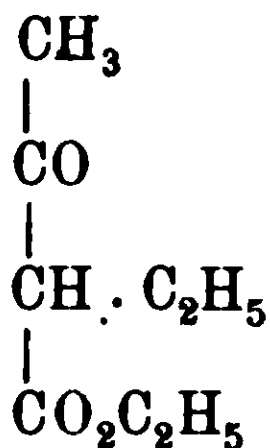
$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_9N_4 = H_2O + C_2H_5 . OH + C_{11}H_{12}N_4O$$

Evidentemente la sostanza formata ha una costituzione a catena chiusa; resta ora a stabilire in qual posto la chiusura sia avvenuta. Dal confronto delle formule dei componenti:

si arguisce che la molecola d'acqua si debba formare a spese del gruppo acetonico e dell' NH_2, mentre la molecola d'alcool deve formarsi per mezzo di uno dei due idrogeni basici del residuo della fenilidrazina. Lasciando per ora impregiudicata la seconda questione, la molecola d'acqua può eliminarsi in due modi, come viene espressa dalle due seguenti formule:

I.

$$NH{=}C\begin{cases} N = C{-}CH_3 \\ \quad\quad\ \ \vert \\ \quad\quad\ CH_2 \\ \quad\quad\ \ \vert \\ (N_2H){-}CO \\ \ \ \vert \\ C_6H_5 \end{cases}$$

II.

$$NH{=}C\begin{cases} NH - C{-}CH_3 \\ \quad\quad\ \ \Vert \\ \quad\quad\ CH \\ \quad\quad\ \ \vert \\ (N_2H){-}CO \\ \ \ \vert \\ C_6H_5 \end{cases}$$

giacchè si sa che l'etere acetilacetico agisce anche nella forma tautomera di *etere ossicrotonico.* Per stabilire quale delle due formule rappresenti il composto ottenuto, ho ricorso ai derivati alchilici dell'etere acetilacetico, tentando la reazione coll'anilguanidina e

l'etere etilacetilacetico e *l'etere dietilacetilacetico*

Colla formazione del composto a seconda della formula I. si avrebbero dovuti avere i corrispondenti derivati *mono* e *dietilici,* mentre colla formazione a seconda della formula II. solamente il derivato monosostituito si sarebbe prestato alla reazione.

Anilguanidina ed etere etilacetilacetico.

Grammi 5 di cloridrato di anilguanidina, gr. 4,25 di etere etilacetilacetico e gr. 1,4 di carbonato sodico secco con 40 cc. d'alcool furon fatti bollire a ricadere per circa 5 ore. Finita la reazione fu aggiunta acqua e qualche goccia di acido acetico e per evaporazione fu scacciato l'alcool. Nel raffreddamento del liquido si separò una sostanza in aghetti gialli, che furono raccolti, lavati e cristallizzati dall'alcool, dal quale si ottenne il prodotto in corti e sottili prismetti riuniti concentricamente in aggregati sferici.

Gr. 0,2505 sostanza dettero CO_2 = gr. 0,587 e H_2O = gr. 0,1542.

E sopra 100 parti:

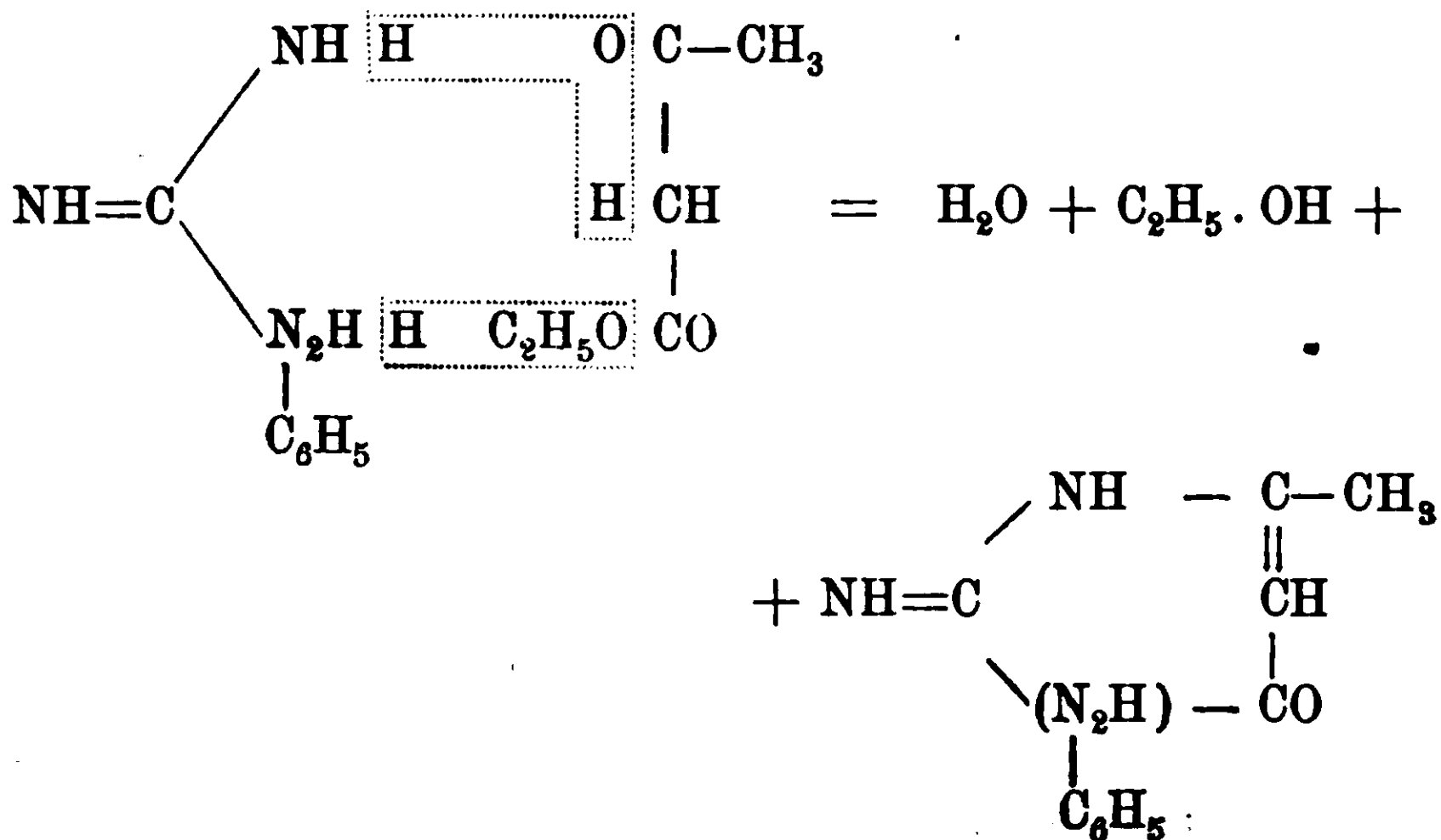
	trovato	calcolato per $C_{13}H_{16}NO_4$
C	63,90	63,93
H	6,83	6,55

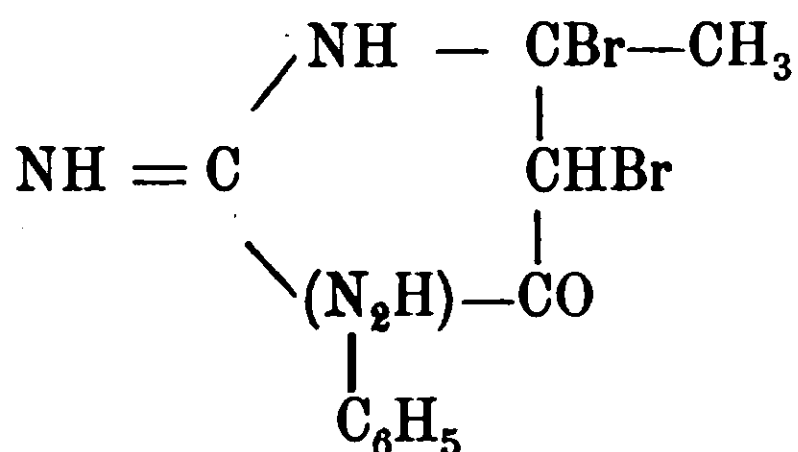
Il composto formato è dunque il derivato monoetilico corrispondente alla sostanza precedentemente descritta e la reazione avvenuta è espressa dalla seguente equazione:

$$C_8H_{14}O_3 + C_7H_9N_4 = H_2O\ C_2H_5.OH + C_{13}H_{16}N_4O$$

Fatta la reazione nelle stesse condizioni coli' etere dietilacetilacetico, anche dopo un'ebollizione di più giorni non si ebbe nessun prodotto. Con ciò è dimostrato che la costituzione del prodotto fra l'anilguanidina e l'etere acetilacetico è espressa dalla formula II, e che quindi la reazione si compie a seconda del seguente schema:

$$NH{=}C\begin{cases} NH\ \boxed{H \quad O}\ C{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \boxed{H}\ \ CH \\ N_2H\ \boxed{H \quad C_2H_5O}\ CO \\ \ |\\ C_6H_5 \end{cases} = H_2O + C_2H_5.OH +$$

$$+\ NH{=}C\begin{cases} NH \ - \ C{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ \qquad\qquad\ CH \\ \qquad\qquad\ \ | \\ (N_2H) - CO \\ \ \ | \\ C_6H_5 \end{cases}$$

A conferma di ciò ho fatto agire il bromo sopra il composto ed ho avuto il *derivato bibromurato*

```
         /NH  —  CBr—CH3
        /         |
NH = C           CHBr
        \         |
         \(N2H)—CO
           |
           C6H5
```

La bromurazione fu fatta sciogliendo il composto nell'acido acetico glaciale ed aggiungendo la quantità calcolata di bromo, pure sciolto in acido acetico. La mescolanza si decolora rapidamente e si depone il derivato bibromurato in cristallini bianchi piccoli, che furono raccolti e lavati coll'alcool. È una sostanza insolubile nell'acqua e nell'alcool; si scioglie un poco nell'acido acetico e si decompone a 220-222°. Il bromo fu valutato col metodo di Volhard gr. 0,1206 di sostanza consumarono 6,1 cc. di soluzione $\frac{NO_3Ag}{10}$ corrispondenti a bromo gr. 0,0512.

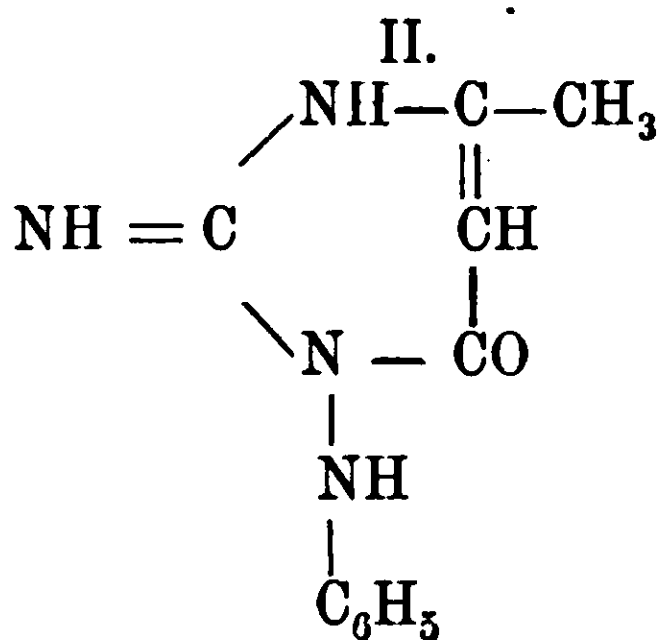
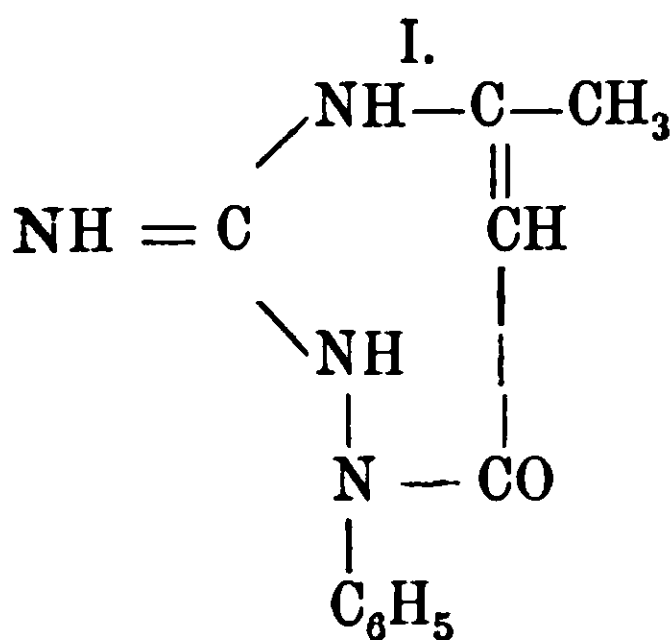
Gr. 0,273 di sostanza dettero 33,2 cc. d'azoto a 13°,5 a 756^{mm} corrispondenti a 31,4 a 0° e 760^{mm} = gr. 0,03947 N.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
Br	42,45	42,55
N	14,46	14,89

Risoluta la questione riferentesi all' eliminazione dell' acqua rimane a stabilire, quale gruppo NH cede all' ossietile l'idrogeno per la formazione dell'alcool.

Anche quì le possibilità sono due e vengono espresse dalle due formule

```
              I.                                  II.
         /NH—C—CH3                           /NH—C—CH3
        /     ||                            /     ||
NH = C        CH                  NH = C          CH
        \     |                             \     |
         \NH  |                              \N — CO
          |   |                               |
          N — CO                              NH
          |                                   |
          C6H5                                C6H5
```

Considerando la facilità colla quale di solito agisce l' idrogeno iminico α della fenilidrazina è molto probabile che la chiusura della catena si compia a seconda della formula I. E ad appoggio di ciò stanno molte sintesi di composti a catena chiusa ottenuti colla fenilidrazina. D'altra parte però si verrebbe così ad ottenere una catena a sette termini contenente azoto, che per quanto sappia sarebbe questo il primo esempio. Secondo le ricerche di Perkin jun: e Freer (1) catene a sette termini di solo carbonio non è ancor certo che siansi ottenute e in ogni caso non si formerebbero con facilità. Se il composto corrisponde inveco alla formula II. allora rappresenterebbe l' anilderivato del metilguanicile descritto da Behrend (Ber. 1886, p. 219) e poi da T. Curatolo (Gazz. Chim. 1890, pag. 585). Nondimeno spero di risolvero la questione partendo dallo fenilidrazine secondarie assimmotriche e simmetriche.

Catania. Novembre 1890.

Derivati amidobenzoici dell'etere acetilacetico;

di GUIDO PELLIZZARI.

(Giunta il 13 novembre 1890)

A seconda delle condizioni dello sperimento, l'anilina e in generale le amine aromatiche, agiscono sull' etere acetilacetico in duo differenti maniere. L. Knorr (2) coll' anilina ottenne per eliminazione di alcool, l'*acetilacetanilide*

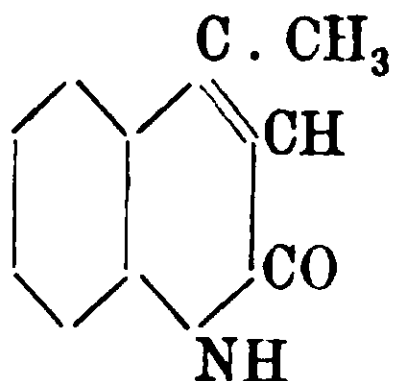
$$CH_3CO\,.\,CH_2CO\,.\,NHC_6H_5$$

e da questa, per ulteriore eliminazione di acqua, ebbe l' *α-ossi-γ-lepidone*

$C\,.\,CH_3$

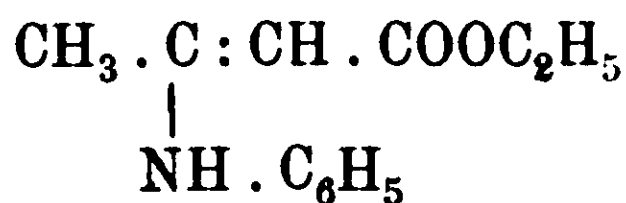
CH

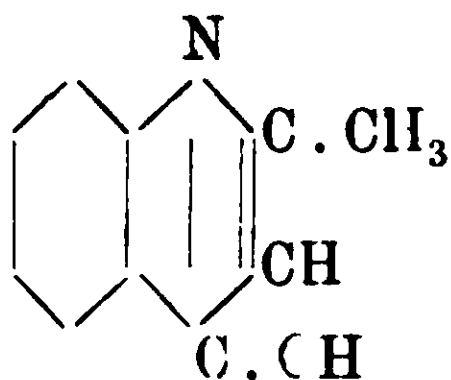
CO

NH

(1) Berichte 1888, p. 788.

(2) Ann. d. Chemie und Pharm. 236, p. 69.

Conrad e Limpach (1) invece prima, per eliminazione di acqua, ottennero l'etere *fenilamidocrotonico*

$$CH_3 . \underset{\displaystyle |\atop NH . C_6H_5}{C} : CH . COOC_2H_5$$

dal qual prodotto, per eliminazione di alcool, passarono alla *γ-ossichinaldina*

```
            N
   /\  /\
  |  ||  |C . CH3
  |  ||  ||CH
   \/  \/
       C . OH
```

In seguito a queste interessanti ricerche e a complemento degli altri miei lavori sull' acido amidobenzoico (2), volli provare se l' analogia tra l' anilina e l' acido amidobenzoico si verifica ancho nell'azione dell'etere acetilacetico e se in questo modo si potevano ottenere composti chinolinici carbossilati.

Ac. etilcrotonamidobenzoico (1 . 3).

Una soluzione di gr. 10 di acido amidobenzoico (1 . 3) e gr. 10 di etere acetilacetico, corrispondenti all' incirca ai pesi equimolocolari, in 20 gr. d' alcool a 96 $^0/_0$ si fece bollire a ricadere per un'ora. La soluzione per raffreddamento si rappiglia in una massa cristallina, la quale sciolta nell' alcool e, aggiunta un cristallino, mentre la soluzione è ancor calda, si depone poi in bei prismetti bianchi trasparenti, fus. a 137^0.

I. gr. 0,2662 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,6086 e H_2O = gr. 0,1514.

II. gr. 0,2536 di sostanza dottero CO_2 = gr. 0,5806 e H_2O = gr. 0,1420.

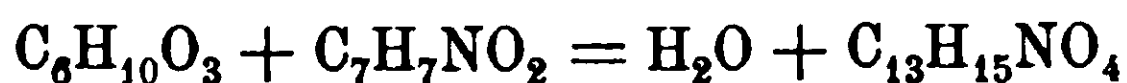
(1) Berichte XX, 944; XXII, 78.

(2) Gazz. chim. it. 1885, p. 547 e 555.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{15}NO_4$
	I.	II.	
C	62,35	62,43	62,65
H	6,31	6,22	6,02

Questa formula indica che la reazione è avvenuta con eliminazione di acqua a seconda dell'equazione

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_7NO_2 = H_2O + C_{13}H_{15}NO_4$$

Il composto è molto solubile nell'alcool e nell'etere. Nell'acqua calda dapprima fonde e poi si scioglie, e, non prolungando il riscaldamento, cristallizza inalterato col raffreddamento della soluzione. Per poco però che si scaldi la soluzione, il composto, riprendendo la molecola d'acqua, si scinde nei suoi componenti. Evaporando il liquido, se ne va col vapor d'acqua l'etere acetilacetico e rimane l'acido amidobenzoico. Questa decomposizione si compie quantitativamente e può benissimo servire alla riprova dell'analisi del composto. In una capsulina di vetro tarata ad una quantità di acido etilcrotonamidobenzoico, fu aggiunta dell'acqua tre o quattro volte sino a che, dopo l'evaporazione a b. m., il residuo si mostrava costante.
Gr. 0,5128 di sostanza dettero gr. 0,2814 di acido amidobenzoico e su 100 parti:

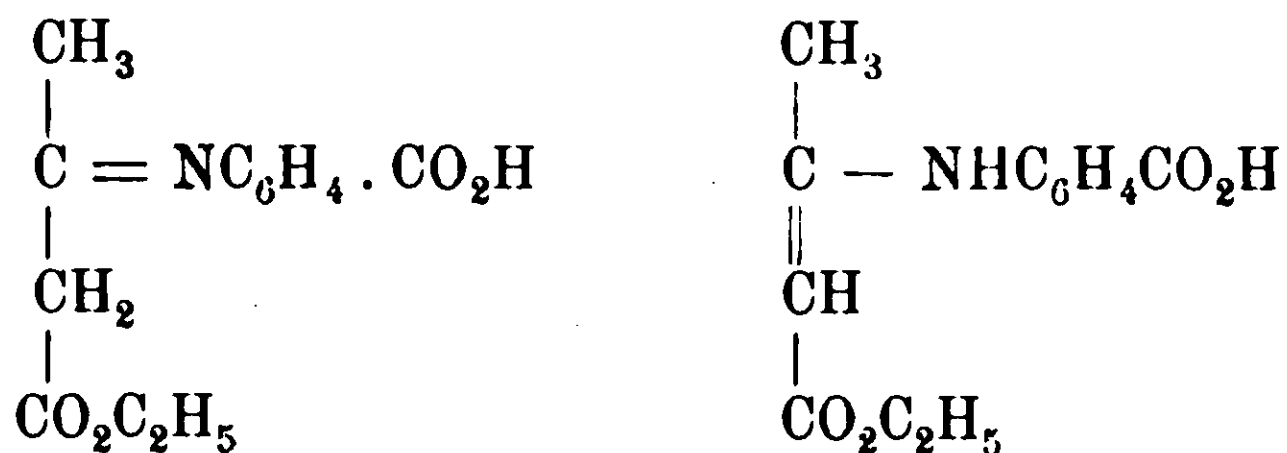
trovato	calcolato
55,02	55,07

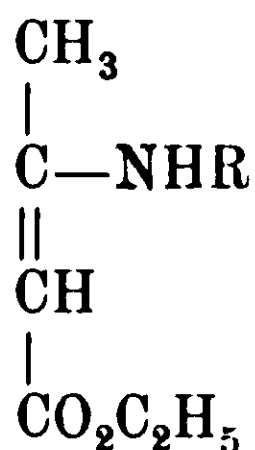
Benchè il composto si scinda così facilmente nei suoi costituenti, pure può salificarsi. Infatti si scioglie a freddo nella potassa e precipita inalterato per aggiunta di acido acetico. Però una parziale decomposizione coll'acqua la subisce anche a freddo, e ciò si può rendere manifesto aggiungendo un po' di furfurolo, il quale a poco a poco dà la nota colorazione rossa per l'acido amidobenzoico liberato. I sali di sodio e di potassio si possono ottenere anche direttamente, trattando i respettivi sali dell'acido amidobenzoico coll'etere acetilacetico in soluzione alcoolica.

Tentai di eliminare alcool dal composto, scaldandolo al disopra

del punto di fusione, ma dal prodotto non ricavai nessun derivato chinolinico.

In quanto alla costituzione di quest'acido, due formule possono prevedersi.

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
C = NC_6H_4 . CO_2H \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CO_2C_2H_5
\end{array}
\qquad
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
C - NHC_6H_4CO_2H \\
\| \\
CH \\
| \\
CO_2C_2H_5
\end{array}
$$

Le ricerche di O. Kuckart (1) sull' azione delle alchilamine secondarie sull'etere acetilacetico, dimostrano che anch'esse danno dei derivati analoghi a quelli delle amine primarie, e quindi i prodotti che si ottengono devono considerarsi come derivanti dalla forma tautomera dell' etere acetilacetico, ossia dall' etere ossicrotonico ed esprimersi colla formula

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
C-NHR \\
\| \\
CH \\
| \\
CO_2C_2H_5
\end{array}
$$

È quindi molto probabile che anche al derivato amidobenzoico spetti una costituzione analoga.

Ac. acetilacetamidobenzoico (1.3).

Scaldando in un palloncino una mescolanza di quantità equimolecolari di acido amidobenzoico e di etere acetilacetico, si ha eliminazione di alcool e formazione di acido acetilacetamidobenzoico.

Il modo migliore di eseguire la reazione, consiste di riscaldare le due sostanze direttamente sulla fiamma. Sciolto l'acido nell' etere, si seguita a scaldare finchè dalla massa non si svolgono delle

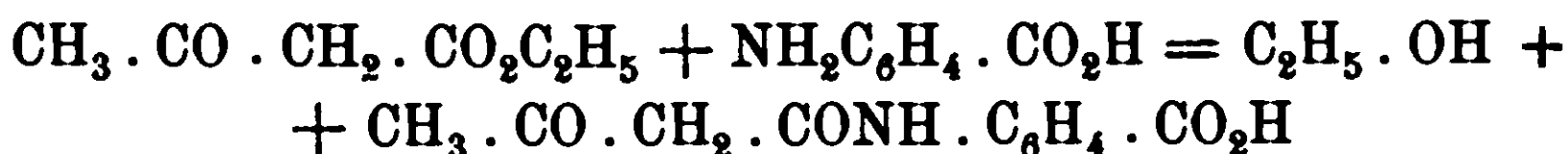
(1) Berichte, XVIII, 618.

bollicine gassose. Allora si toglie il palloncino dalla fiamma e si lascia un poco raffreddare, pér riscaldare nuovamente per altre tre o quattro volte. Il prodotto raffreddato ma ancora semifluido, trattato con etere, cede a questo le sostanze che non hanno reagito, mentro rimane il prodotto in forma di una polvere bianca cristallina. Si raccoglie sul filtro, si lava con etere e quindi si cristallizza dall' alcool. Si presenta così in cristallini bianchi fusibili con decomposizione a 172-173°.

Gr. 0,2638 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,2638 e H_2O = gr. 0,1250 e in quantità centesimali:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_4$
C	59,73	59,72
H	5,26	4,97

L'acido acetilacetamidobenzoico, formatosi a seconda dell' equazione

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 + NH_2C_6H_4 . CO_2H = C_2H_5 . OH +$$
$$+ CH_3 . CO . CH_2 . CONH . C_6H_4 . CO_2H$$

è a caldo molto solubile nell' alcool, nell'acido acetico e discretamente nell'acqua. Il sale argentico fu preparato dal sale ammonico con una soluzione di nitrato d'argento : precipita in forma di una polvere bianca, la quale raccolta, lavata e seccata nel vuoto fino a peso costante, diede i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,6614 di sostanza dettero Ag = gr. 0,216.

	trovato °/0	calcolato
Ag	32,65	32,92

Per tentare la chiusura della catena per eliminazione di acqua, adoperai l'acido solforico concentrato, il quale scioglie facilmente il composto, ma la soluzione conservata a freddo anche per molto tempo, per l'aggiunta di acqua, abbandona nuovamente la sostanza inalterata. Se la soluzione solforica si riscalda a 100°, allora si nota una decomposizione, ma dal prodotto non si ricava che solfato di acido amidobenzoico. Altri disidratanti condussero ad un simile risultato. Sembra dunque che la presenza del carbossile in questi

derivati dell' etere acetilacetico, sia d' ostacolo alla formazione di composti chinolinici; mentre la prima fase della reazione è del tutto simile a quella dell'anilina.

Ac. acetilacetamidobenzoico (1.2).

L' acido antranilico non dà coll' etere acetilacetico che un solo prodotto, eliminandosi alcool. Nei tentativi fatti colle soluzioni nell'alcool e in altri solventi per eliminare dalle due sostanze una molecola d' acqua, come nel caso dell' acido amidobenzoico (1,3) non ebbi nessun risultato. Certamente influisce qui la posizione relativa del carbossile col gruppo aminico, che in questo caso sarà meno basico trovandosi quasi salificato dal carbossile vicino. L'eliminazione di alcool e la formazione dell' acido acetilaoetamidobenzoico (1.2) si compie nello stesso modo descritto per l'altro isomero. Il prodotto della reazione si tratta con etere e la parte insolubile, che rappresenta il prodotto, si cristallizza dall' alcool. Si ottengono così dei cristallini aghiformi bianchi fus. a 160^0 con decomposizione. Il composto è a caldo assai solubile nell' alcool e nell'acqua, discretamente nella benzina, pochissimo nell'etere.

Gr. 0,263 di sostanza dettero CO_2=gr. 0,5774 e H_2O= gr. 0,122; e su 100 parti:

	trovato	calcolato
C	59,87	59,72
H	5,15	4,97

Per la piccola quantità di materiale, che avevo a mia disposizione, non potei con quest' acido fare alcun tentativo per eliminare una molecola d'acqua.

Laboratorio di chimica generale dell'Istituto superiore di Firenze. Nov. 1890.

Sulla determinazione delle impurità nell' alcool col metodo di Röse;

di ALBERTO SCALA.

(*Giunta il 1 dicembre 1890*).

I celebri lavori di Pasteur sulla fermentazione alcoolica e le ricerche posteriori di Chancel, Wurtz, Pelletan, Faget, Pierre e Puchot e di altri, dimostrarono che nella fermentazione di tutti i liquidi zuccherini si producono, oltre l' alcool etilico, molte altre sostanze, delle quali alcune passano nei primi prodotti della distillazione, altre negli ultimi, comunicando all'alcool insieme al quale, distillano, odore e sapore cattivo ed anche proprietà tossiche. Se si spinge molto la distillazione, colle flemme passa un olio più leggero dell'acqua, che i tedeschi hanno chiamato fuselöl, e che ha composizione diversa a seconda che proviene dalle patate, dai cereali, dal vino ecc. Rabuteau (1) ha analizzato quello proveniente dalle patate ed ha trovato la composizione seguente:

Alcool isopropilico	cc. 150
" propilico primario	" 80
" butirrico (iso)	" 50
" " normale	" 65
" amilico secondario	" 60
" isoamilico	" 275
Prodotti che bollono sopra 132° e contenenti alcool amilico	" 170
Acqua	" 125

L'olio di granturco sembra che abbia composizione poco dissimile da quello di patate.

L'olio di grano contiene, oltre le suddette sostanze, etere enantico, un olio odorante ($C^{24}H^{34}O$), acido enantico, margarico (?), caprilico, e caprico liberi. Ekmann (2) vi ha trovato molto acido butirrico libero.

(1) Rabuteau. Compt. rend. **87**, 500. 1887.

(2) Ekmann. " Om Bränvinsfinkeloja och dess quantitativa Bestämming. " Stockolm, 1887.

Nell' olio di melassa sono stati trovati molti eteri composti, aldeide crotonica, acido caprilico, capronico, caprico e pelargonico; alcooli superiori ed ammine complicate di odore cattivo.

Le acquaviti di vino sono state oggetto di accuratissimi studi per opera di Ordonneau e di Claudon o Morin.

Il primo (1) analizzò un' acquavite di vino proveniente dall'uva *folleblanc*, preparata nel 1864 e lasciata venti anni nello stesso fusto. Al momento della preparazione l' acquavite segnava 70° all'alcoolometro centesimale, al momento dell'analisi appena 50°.

Dalla distillazione di cinque ettrolitri di questa acquavite si potè ricavare un olio composto di

Alcool propilico normale
„ butirrico normale (punto d'eboll. 106° C)
„ isoamilico (punto d'eboll. 127-132° C)

L' alcool butirrico normale, secondo l' autore, sarebbe prodotto da un fermento specifico ed è necessario per la formazione del *bouquet*.

Un anno appresso lo stesso Ordonneau (2) pubblicava uno studio comparativo sull' acquavite di cognac e sull' alcool industriale, che, per quanto depurato e neutro, mantiene sempre un odore speciale detto di *trois-six*, conosciuto molto bene dai degustatori raffinati. Distillò tre ettolitri di cognac di 25 anni con un rettificatore analogo a quello di Henniger-Claudon. L' alcool di testa conteneva:

Etere acetico
Aldeide
Acetal
Etere propionico
Etere butirrico

L' alcool di coda, rettificato più volte, dette un prodotto che possedeva l' aroma speciale dell' acquavite adoperata e conteneva in un ettolitro:

(1) Ordonneau. Ac. d. sc. **101**, 847. 1885.

(2) Ordonneau. Journal de Pharm. et de Chimie, p. 368, 1886.

Aldeide acetica . . gm	3	Alcool amilico . . . gm	83,80
Etere acetico . . . „	35	„ eptilico . . . . „	1,50
Acetal . . . . . . „	—	Eteri prop. butir. capr. ecc. „	3
Alcool propilico norm. „	40	Etere enantico . . . „	4
„ butirrico norm. „	218,60	Basi, ammine . . . „	—

I prodotti di coda degli alcool industriali, provenienti di sostanze feculente, contengono: alcool propilico, alcool isobutirrico, alcool amilico attivo ed inattivo, piridina ed un alcaloide che bolle a 180-200° C. Il risultato più importante di questa analisi è quello di aver trovato nel cognac l'alcool butirrico normale in quantità considerevole, e di non averne trovato affatto nell'alcool di cereali. Questo fece supporre allo stesso Ordonneau che il lievito impiegato avesse gran parte nella formazione di questo alcool. Perciò fece fermentare 100 chilogrammi di melasse con lievito ellittico e, dai 19 litri di alcool ottenuti, separò un olio contenente alcool butirrico normale di odore molto grato. Confermò così che l'odore di *trois-six* era dovuto all'alcool isobutirrico, e che il lievito ellittico dava dei prodotti secondarii diversi dal lievito di birra. Constatò inoltre che nelle acquaviti di vino esiste, in piccola quantità, una sostanza che fa parte del *bouquet* del vino e sembra essere un terpene, bollente a 178° C ed i prodotti di ossidazione del quale caratterizzano la vecchia acquavite.

Nel 1887, poco tempo dopo comparsi i lavori di Ordonneau, Claudon e Morin (1) pubblicarono i risultati di un lavoro, ottenuti facendo fermentare lo zucchero con lievito proveniente dalla feccia di un vino di Ruillac (Charente). Il liquido in fermentazione era composto di

Brodo di 2 chilogrammi di lievito di birra. } Acqua . . . . }	chilogrammi 100
Zucchero	„ 20

e fu mantenuto ad una temperatura di 18° a 20° C. al riparo di germi stranieri. Il prodotto della fermentazione possedeva un odore vinoso, differente da quello ottenuto con lievito di birra. Distillato in un apparecchio a piatti ha dato:

(1) Claudon et Morin. “Produits de fermentation du sucre par la levure elliptique.” Ac. d. sc. **104**, 1109. 1887.

Un liquido alcoolico,

Acque acide,

Ed un residuo formato in gran parte di glicol, glicerina e materie non distillabili.

Il liquido alcoolico dopo tre rettificazioni successive ha fornito una piccola quantità di aldeide, 50,47 chilogrammi di alcool etilico a 100^0 ed un olio che, seccato sul carbonato di potassa, pesava 207 grammi. Quest'olio rettificato colla barite e sottoposto ad una distillazione frazionata dette:

Acqua	gm	5,5	Alcool isobutirrico .	gm	1,5
Alcool etilico. . .	„	145,0	Alcool amilico. . .	„	51,0
Alcool propilico norm.	„	2,0	Etere enantico. . .	„	2,0

Le acque acide contenevano acido acetico, acido succinico, glicerina, isobutilenglicol. Dimodochè la trasformazione dei 20 Kg. di zucchero sotto l'azione del lievito ellittico, si può esprimere come segue:

Aldeide acetica. . . .		traccio	Etere enantico .	gm.	2,00
Alcool etilico . . .	Kg.	50,615	Isobutilenglicol .	„	158,00
Alcool propilico norm.	gm.	2,0	Glicerina . . .	„	2120,00
Alcool isobutirrico . .	„	1,5	Acido acetico . .	„	205,30
Alcool amilico . . .	„	51,0	Acido succinico .	„	452,00

La proporzione degli alcoli superiori ha raggiunto appena in questa fermentazione la millesima parte dell'alcool etilico ed essi sono formati specialmente di alcool amilico. È notevole che, contrariamente ad Ordonneau, non abbiano trovato affatto alcool butirrico normale.

Nello stesso anno Claudon e Morin (1) pubblicarono un altro lavoro sulla presenza dell'alcool butirrico normale in un'acquavite di cognac, e compararono gli alcooli superiori di questa cogli alcooli superiore ottenuti per fermentazione dello zucchero col lievito ellittico. Esaminando 250 grammi di olii che Ordonneau aveva estratti dal cognac, ed a loro gentilmente concessi trovarono che

(1) Clandon et Morin. Ac. di sc. **104**, 1187. 1887.

contenevano realmente alcool butirrico normale. Indagarono la cagione di questa anomalia e poterono accertarsi che il cognac, esaminato da Ordonneau, aveva subìta un'alterazione, poichè conteneva anche una considerevole quantità di acido butirrico (grammi 117,4 per ettolitro d' alcool assoluto) e questa alterazione era dovuta al bacillus butirricus, il quale ha la proprietà di trasformare la glicerina in alcool butirrico normale, in acido butirrico, ed altri alcooli normali anche in presenza di 8-10 per cento di alcool etilico (1). Perciò l'alcool butirrico normale in un acquavite non rappresenta il prodotto fisiologico del lievito ellittico ma il prodotto di una fermentazione secondaria.

Comparando la proporzione degli alcooli superiori trovati nell'acquavite di cognac con i prodotti simili ottenuti nella fermentazione dello zucchero col lievito ellittico, non tenendo conto dell'alcool butirrico normale, si ha per ettolitro di alcool :

	Cognac	*Zucchero fermentato*
Alcool propilico	48,1	3,1
„ isobutirrico	18,5	2,4
„ amilico	139,5	80,0

Contuttociò il Morin (2) intraprese ancora lo studio di un'acquavite di vino, che non aveva subìto alterazioni di sorta e che non possedeva l' odore sgradito di acido butirrico. L' acquavite esaminata proveniva da un vino sano della Charente e dall' uva *folle-blanc*. Il titolo nell' acquavite era 63,97 a 15° C. In una prima distillazione eseguita con un apparecchio a 10 piatti fu frazionata tutta l' acquavite in quattro porzioni : *alcool di testa* contenente tutti i prodotti più volatili dell' alcool etilico ; *alcool etilico* quasi esente di altri prodotii ; *alcool di coda* con tutti i prodotti, che hanno punti di ebollizione più elevati dell' alcool etilico ; *acque acide*.

Un frazionamento minuzioso ha permesso di accumulare tutti i prodotti più volatili in cinque litri di alcool e tutti i prodotti

(1) Morin. " Formazione dell' alcool amilico nella fermentazione della glicerina. „ Ac. d. se. **105**, 816. 1887.

(2) Morin. " Sulla composizione chimica di un' acquavite di vino della Charente inferiore. Ac. d. se. **105**, 1019. 1887.

meno volatili in litri 3,500, i quali poi furono separatamente ridistillati e frazionati. Si potè così accertare la composizione seguente:

	100 litri di acquavite.	100 chilogrammi di zucchero con lievito ellittico.
Aldeide	traccio	traccie
Alcool etilico . . .	gr. 50837	grammi 50615
„ propilico norm. .	„ 27,17	„ 2,0
„ isobutirrico . .	„ 6,52	„ 1,5
„ amilico . . .	„ 190,20	„ 51,0
Furfurol	„ 2,19	„ . . .
Olio odorante di vino.	„ 7,61	„ 2,0
Acido acetico. . . .	traccio	traccie
„ butirrico . . .	. . .	. . .
Glicol isobutilenico. .	„ 2,19	. . .
Glicerina	„ 4,38	. . .

Comunque sia, rimane sempre il fatto che in tutti i liquidi zuccherini sia naturali che artificiali si producono quasi sempre le stesse sostanze. Neil' industria degli alcooli si ha interesse di eliminare tutte quelle che sono considerate come impurità e perciò si adoperano apparecchi a distillazione molto complicati, i quali permettono un frazionamento del liquido in tre porzioni, distinte coi nomi di alcool di testa, di corpo e di coda. Di queste tre porzioni solo la seconda può essere messa in commercio ed usata nella preparazione dei liquori artificiali, mentre le altre due, possono servire per arti od industrie. Nella preparazione delle acquavite e dei liquori naturali non possono essere seguiti gli stessi criterii, perchè sarebbero eliminate tutte le sostanze che formano l'aroma ed il *bouquet*, per cui queste bevande spiritose sono pregiate e gradevoli. Gli apparecchi a distillazione sono più semplici e permettono di ottenere questi liquori tali e quali di prima distillazione e ad una gradazione non troppo elevata.

L' alcool contenente impurità, è stato accusato da tempo, di produrre l' alcoolismo più sollecitamente di quello che non faccia l' alcool puro: e come prova si adduce anche il fatto che questa piaga è aumentata notevolmente da che si usa per bevanda l'alccol di cereali. È probabile che fabbricatori poco onesti mettano in

commercio per alcool di *corpo* una mescolanza di questo con alcool di *coda* per vendere a più caro prezzo le porzioni destinate alle arti, ma non dobbiamo dimenticare che non sono solo queste impurezze che producono l'alcoolismo, ma l'abuso dell'alcool anche puro, e non dobbiamo dimenticare ancora che dopo l'introduzione dell'alcool di cereali, le bevande spiritose sono venute alla portata di tutte le borse. Alla chimica perciò incombeva l'obbligo, dinanzi a tanto pericolo, di trovare un mezzo per riconoscere e determinare le impurezze; ai Governi di far osservare le regole igieniche e favorire lo sviluppo delle società di temperanza migliorando anche la nutrizione delle classi lavoratrici.

All'appello umanitario hanno risposto molti chimici valenti, proponendo metodi ora qualitativi soltanto ed ora qualitativi e quantitativi per tale ricerca e determinazione. L'impresa non era facile, trattandosi di differenziare tra molte sostanze quelle nocive soltanto e perciò caddero una quantità di metodi, fondati su reazioni, proprie delle aldeidi, del furfurol o di qualche altra sostanza, che poteva anche non trovarsi in uno spirito contenente invece molte impurità di coda. Marquardt (1) tentò la determinazione diretta dell'alcool amilico ossidandolo con bicromato di potassa; Uffelmaım, che è stato uno dei fabbricatori di metodi più fecondo, tentò di scoprirlo trattando lo spirito in esame con acido solforico concentrato ed osservando la colorazione prodotta allo spettroscopio, ma cadde questo metodo per le ragioni stesse che cadde il primo di Stenberg-Savelle. Così caddero molti altri che, per brevità, non riferisco, perchè se dovessi fare la storia di questo periodo fecondo della chimica bromatologica, andrei fuori dei limiti segnati dallo argomento di questo lavoro.

Nel 1886 il Röse (2) pubblicava un metodo fondato su di un principio fisico, sulla proprietà cioè che possiede il cloroformio di aumentare di volume in proporzione diretta della quantità di alcooli superiori contenuti in un alcool. Se si agita una determinata quantità di cloroformio con un miscuglio di alcool etilico ed

(1) Marquardt. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch., p. 1378-1661. 1882.

(2) Röse. " Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Fuselöl. " Ber. d. 4 Vers. bayer. Vertr. d. ang. Chemie. Viertelj. d. Chemie d. Nahr. und Genmasm., pag. 113. 1887.

acqua, la quantità di alcool etilico che si scioglie nel cloroformio è dipendente dalla temperatura, dalla quantità e dalla concentrazione dell'alcool, cosicchè in rapporti costanti di temperatura, di quantità e di concentrazione, la quantità di alcool etilico che si discioglie nel cloroformio è sempre costante, e perciò sempre costante un aumento del volume del cloroformio. Quando si agiti invece con cloroformio un miscuglio di alcool etilico, acqua ed alcooli superiori, il volume del cloroformio sarà molto più grande di quello che si ottiene quando, nelle identiche condizioni, si adoperi alcool etilico puro. Il segreto della determinazione consiste nell'esatta valutazione dell'aumento subito dal cloroformio quando si agiti con alcool puro e con alcool contenente una determinata quantità di alcool amilico, sostituito ad una equivalente quantità di alcool etilico. La differenza tra i due volumi è il punto di partenza per calcolare gli aumenti che assumerebbe il cloroformio per tutte le quantità di alcool amilico che possono trovarsi nello spirito impuro. Così riesce facile dall' aumento dato da un alcool commerciale passare alla quantità d'impurezze calcolate, ben inteso in forma di alcool amilico.

Il Röse per tale determinazione impiegò un tubo di 20 mm. d diametro, lungo 45 o 50 cm., rigonfio nella parte superiore e chiuso con turacciolo smerigliato. Il tubo era graduato in quinti di cc. e si estendeva da 20 a 45 cc.: la capacità interna era di 175-180 cc.

Per l'esecuzione dell'esperienza ecco le indicazioni del Röse: Si versano nell' apparecchio, completamente secco, 20 cc. di cloroformio, antecedentemente depurato e distillato, per mezzo di un imbuto a lungo collo, poi si aggiungono 100 cc. dell' alcool da esaminare a 50 volumi per cento, si chiude il tubo col turacciolo smerigliato e si mette l'apparecchio in un grande vaso con acqua mantenuta alla temperatura di 15° C. Dopo mezz'ora, quando si è sicuri cioè che tutto l' apparecchio ed il suo contenuto hanno presa la temperatura del bagno, si estrae il tubo; si agita due minuti fortemente, si rimette nel bagno e si lascia depositare il cloroformio. Per farne discendere le goccioline aderenti alle pareti si fa girare il tubo fra le dita e si legge il livello dopo un'ora mantenendo sempre la temperatura di 15° C. Egli vide che la differenza massima tra esperienza ed esperienza raggiungeva 0,05 cc.

e che ad una quantità di alcool amilico di 1 volume per cento corrisponde un aumento del cloroformio di 2 cc.

Stutzer e Reitmair (1) nel 1886 esaminarono il metodo di Röse, specialmente dal punto di vista della determinazione delle impurità nelle acquavite e nei liquori, e vi apportarono importanti modificazioni. Il Röse aveva preso, per le sue determinazioni, un alcool 50 volumi per cento, Stutzer e Reitmair proposero invece di usare un alcool a 30 volumi per cento per evitare di aggiungere alcool assoluto alle acquaviti che non raggiungono tale gradazione. Esaminarono poi l'influenza che esercitano gli eteri, gli oli eterei, le aldeidi e le sostanze estrattive e proposero di eliminare, per la migliore riuscita del metodo, gli eteri, gli acidi liberi, e le sostanze estrattive distillando il liquore coll' aggiunta di qualche goccia di soluzione di potassa. Proposero inoltre di aggiungere 1 cc. di acido solforico della densità 1,286 per evitare che dopo l'agitazione si formi la pellicola alla superficie del cloroformio ed impedisca un' esatta lettura del volume. Per la temperatura trovarono che un'elevazione di 1° C sopra 15° porta una differenza nel volume di cc. 0,1 e perciò prescrissero che tutti i liquidi, prima di essere introdotti nell'apparecchio per l'agitazione debbano avere approssimativamente la temperatura di 15° e di togliere al volume trovato cc. 0,1 per ogni grado centigrado quando la temperatura del bagno superasse la normale. Finalmente costruirono una tabella da cui si potesse vedere immediatamente la quantità d' impurezze corrispondenti all' aumento di volume, calcolate in alcool amilico.

La determinazione si eseguisce, secondo gli autori, nel modo seguente: Si distillano 200 cc. di acquavite coll'aggiunta di qualche goccia di soluzione di potassa, fino a quattro quinti del liquido ed il distillato si riporta al volume di 200 cc. con acqua distillata. Si determina la densità a 15° C. e per mezzo della tabella di diluizione di Brix si porta al volume di alcool 30 per cento.

L'apparecchio per l'agitazione si sciacqua con un po' di alcool e di etere e si secca alla pompa. Poi, per mezzo di un lungo

(1) Stutzer und Reitmair. „Die Beschaffenheit der im Kleinverkehr verkauften gewöhnlichen Trinkbranntweine und die Metoden ihrer Untersuchung auf Fuselöle.„ Centralb. f. allgm. Gesund. (Ergänzungsheft) II Heft, 3, 191.

imbuto, vi si versano 20 cc. di cloroformio, 100 cc. dell' alcool in esame e 1 cc. di acido solforico tutto a 15° C. Si agita fortemente e dopo di aver fatto depositare il cloroformio, si legge il volume: tutta l'operazione non dura più di 15 minuti.

Gli autori concludono che il metodo di Röse, per la determinazione delle impurità nei liquidi è il migliore di quanti esistono ed è il più sensibile.

Nel 1888 il prof. Sell (1) pubblicò una estesa memoria sul metodo Röse e sugli altri due del Traube, il capillarometro e lo stalagmometro, ed ivi riferì gli studi fatti per accertarne il valore. Esaminò l'influenza che possono esercitare sul volume del cloroformio le varie sostanze che si incontrano negli alcooli e nei liquori, quindi eteri, olii essenziali, acidi grassi, nitrobenzol, acetaldeide, paraldeide, furfurol, essenza di cognac, acetal, alcool amilico, butirrico normale, isobutirrico, butirrico secondario, butirrico terziario, propilico normale, isopropilico e fuselöi grezzo. Adoperò in queste esperienze un apparecchio un po' diverso da quello di Röse e molto più esatto perchè graduato in ventesimi di cc. e la graduazione permetteva di leggere anche il centesimo di cc. con grande esattezza. Passò in rassegna inoltre tutte le condizioni che possono alterare l' esattezza della determinazione e concluse che: 1° un elevamento di temperatura di 1° C. sopra la normale (15°) apporta un maggiore aumento del cloroformio di cc. 0,26 o un errore, calcolato in alcool amilico, di 0,046 per cento; 2° una differenza nel peso specifico di ± 1 volume per cento fa variare il volume del cloroformio di ± 0,30 cc. cioè dà una differenza nelle impurità di ± 0,2 per cento. In quanto alla esattezza del metodo l' autore assicura che, per lo apparecchio usato da lui, l' errore non supera 0,01 cc. ovvero 0,0067 cc. di alcool amilico. Gli errori d' esperienza sono molto piccoli quando si pigli la densità dell'alcool con un picnometro e quando si metta il cloroformio nell' apparecchio in leggero eccesso e si porti al volume di 20 cc. quando ha preso la temperatura di 15° C. Perciò conclude l'autore che *al metodo di Röse deve esser data senza*

(1) Sell. " Ueber Brauntwein, seino Darstellung uud Beschaffenheit in Hinblick auf seinen Gehalt an Verunreinigungen, sowie über Methodeu zu deren Erkennung, Bestimmuug und Entfernung. " Arbeiten aus d. Kais Gesdh. Vol. IV.

dubbio la precedenza sul capillarometro e sullo stalagmometro di Traube.

Poco dopo il Sell, il Bardy (1), membro della Commissione extraparlamentare presieduta da Léon-Say, pubblicò il suo rapporto tecnico sulla determinazione delle impurità nell'alcool, ed in esso esamina minutamente i tre metodi proposti per tali determinazioni, il capillarometro, lo stalagmometro di Traube e quello di Röse. Esclude i primi due perchè danno talvolta differenze considerevoli. senza poterne conoscere la causa, e dichiara che il metodo Röse, quantunque più complicato, dà dei risultati, se non rigorosissimi, almeno molto approssimati alla verità. Il Bardy perciò ha ricercato quali sono le condizioni che lo rendono più esatto e più pratico avendo egli di mira l'applicazione alle dogane. Ha sperimentato la grandezza massima da potersi dare all'agitatore per avere un aumento del cloroformio tale da potersi leggere senza gravi errori. Fece perciò costruire apparecchi della capacità di 100, 200, 300 e 400 cc. dando alla graduazione una maggiore estensione portandola fino al decimo di cc. Confermò che la diluizione a 30 volumi per cento è la migliore, perchè diminuendo ancora il titolo alcoolico il saggio viene capriccioso ed i risultati non sono più comparabili. Rispose all'obbiezione che veniva fatta al metodo sulla difficoltà di mantenere la temperatura di 15° durante tutta l'esperienza in ispecie quando il metodo dovesse essere applicato più largamente di quello che non si faccia attualmente, modificando gli apparecchi ingegnosi esistenti già a Parigi nell'ufficio di verifica degli alcoolometri diretto dal Delachanal.

Fresenius (2) finalmente, ha pubblicato un lavoro sulla determinazione delle impurità, col metodo di Röse, nei liquori (rhum, cognac, arrac). Ricorda che egli nel 1887 esaminando un cognac, osservò un aumento nel volume del cloroformio molto più grande di quello dato dallo spirito del commercio, dimodochè si credette autorizzato di fare una comunicazione preventiva al sesto Con-

(1) Bardy. " Recherche et dosage des impurités dans les alcools industrielles. „ Journal de Pharmacie et de Chimie. Année 9e, serie V. Vol· XVIII, 1888.

(2) Fresenius R. " Beiträge zur Unters. und Beurth. der Spirituosen. „ Zeitsohf f. analyt. Ch., p. 307. 1890.

gresso dei chimici bavaresi, esprimendo l'opinione che il cognac desse sempre, con questo metodo, delle indicazioni non rispondenti troppo alla verità o per lo meno poco rispondenti alla credenza più divulgata e comune che i cognac preparati dal vino siano bevande più igieniche e più pure di quelle artificiali.

I risultati delle esperienze riportate in quest'ultimo lavoro sono in contraddizione non solo con quelli ottenuti antecedentemente dallo stesso Fresenius, ma anche colle analisi fatte da Ordonneau, Claudon, e Morin, le quali mostrano che nel cognac vi sono quantità considerevoli di alcooli superiori. Per spiegare l'anomalia il Fresenius ha supposto che in questo liquore possa talvolta trovarsi qualche sostanza (?) che agisca in senso inverso delle impurità propriamente dette. Conclude perciò che " l'idea in altro tempo espressa, che i liquori fini avrebbero sempre mostrato una quantità piuttosto forte di impurezze non è confermata da queste esperienze ".

Nel momento che in Italia il metodo di Röse sta per diventare metodo ufficiale, non sarà sgradito che qualcuno si occupi dello argomento tra noi, e mostri fin dove possa estendersi la fiducia in questo metodo e quali difficoltà si incontrino nella sua applicazione. Specialmente poi dopo il dubbio lanciato dal Fresenius, che nei liquori naturali possano esistervi delle sostanze capaci di agire in senso inverso delle impurità facendo credere così buona una bevanda spiritosa cattiva.

Per l'esame del metodo, ho cominciato col procurarmi degli apparecchi del Röse della capacità totale di 150 cc. Uno di essi era graduato in decimi di cc., uno in ventesimi ed uno in centesimi. Gli ultimi due portavano nel fondo un rigonfiamento della capacità di circa 20 cc. che aveva l'ufficio di rendere meno lungo e più maneggevole l'apparecchio. La graduazione del primo di questi apparecchi aveva una estensione di 25 cc. quella del secondo di 6 cc. e quella del terzo di 4.

Verificai la graduazione di tutti e tre gli apparecchi per esser sicuro che i dati fossero comparabili, poi feci delle esperienze di confronto servendomi di uno stesso alcool e di uno stesso cloroformio per vedere se in tutti e tre le indicazioni fossero uniformi.

L'alcool, di cui mi servii in queste esperienze, proveniva dalla casa Kahlbaum di Berlino ed era concentrato e purissimo, come mi accertai preventivamente tanto colla densità quanto colla reazione dell'aldeide e dell'alcool amilico (1). Contuttociò lo ridistillai sulla calce ed il distillato mi servì nelle esperienze poco fa indicate e per la determinazione della base.

La diluizione a 30 volumi per cento si faceva pigliando la densità dell' alcool a 15° C. mediante un picnometro di Regnault, di cui si conosceva il volume esattamente e la capacità per l'acqua a 15° C., poi per mezzo della tavola di Hehner si trovava la quantità in volumi per cento di alcool assoluto corrispondente alla densità trovata e si calcolava colla formola di Frenkel (2) la quantità di acqua distillata da doversi aggiungere a 100 cc. La formola è la seguente :

$$y = 100 \left(D' \frac{v}{v'} - D\right) \text{ ove}$$

y indica la quantità di acqua che si deve aggiungere a 100 cc., D la densità dell'alcool che si vuol diluire, v i gradi alcolometrici corrispondenti alla densità D, D' la densità che deve avere l'alcool diluito, v' i gradi alcoolometrici corrispondenti alla densità D'. Per mezzo di questa formola non si arriva mai alla gradazione di 30 $^0/_0$ perciò è necessario determinare di nuovo la densità, dopo la diluizione, ed aggiungere ancora acqua distillata fino ad avere la densità voluta.

La tavola di Brix non può servire in questi casi come propongono Stutzer e Reitmair e Bardy, perchè in essa sono sòlo indicate le diluizioni per gradi interi e non per le frazioni di grado alcoolometrico, dimodochè se si avesse un alcool contenente per esempio 50,45 volumi per cento di alcool assoluto, bisognerebbe, per riportarlo a 30 volumi aggiungere o 67,5 cc. di acqua considerando il grado originario dell'alcool come 50, oppure 70,9 cc. consideran-

(1) Scala. " Sul valore di una reazione qualitativa per la ricerca delle impurità nell'alcool del commercio e nei liquori. „ Bollettino della R. Accademia Medica di Roma. Anno XVI, 1889-90.

(2) Frenkel M. Zeitschr. f. analyt. Chem. Vol. XXVI, p. 378.

dolo come 51. Come si vede la differenza non è trascurabile, specialmente in una determinazione delicata come quella del Röse. Credo perciò che la detta tavola sia stata indicata solo per quei casi, nei quali la determinazione dei gradi alcooli si faccia cogli ordinarii alcoolometri centesimali divisi in gradi.

Il cloroformio pure proveniva dalla casa Kahlbaum e quantunque fosse puro e distillasse tutto tra due gradi, pure ho creduto, prima di servirmene di sottoporlo ad una depurazione. Mi sono servito del processo indicato dal Marquardt, consistente nell' aggiungere a 220 grammi di cloroformio 3,5 grammi di bicromato potassico, grammi 1,5 di acido solforico concentrato ed un po' di acqua. Si mette la mescolanza in una bottiglia a pareti resistenti, si chiude con turacciolo smerigliato meglio che è possibile e si riscalda a bagnomaria ad una temperatura di 85° C. per 6 ore agitando continuamente. Dopo questo, si distilla il cloroformio; al distillato si aggiunge grammo 1 di carbonato di barite sospeso nell' acqua e si riscalda per mezz' ora a bagnomaria con refrigerante a ricadere. Si distilla di nuovo, si secca con cloruro di calcio e quando tutta l' acqua è stata assorbita, si distilla ed il cloroformio è pronto per l'esperimento.

La determinazione del Röse si eseguì nel modo seguente:

Si lavò l' apparecchio agitatore prima con acido solforico concentrato, poi con acido nitrico (1) e finalmente con acqua abbondantemente per togliere tutto l'acido. Si seccò alla soffieria mediante un tubo di vetro che arrivava fino in fondo all' apparecchio e quando si era sicuri di una completa proprietà, si disponeva su di un sostegno e, con un imbuto a lungo collo, vi si versavano dentro poco più di 20 cc. di cloroformio. Si immerse nel bagno tenuto costantemente a 15° C., si lasciò prendere al cloroformio la stessa temperatura e poi si estrasse con un tubo lungo e sottile di vetro l'eccedenza, in modo da lasciarne 20 cc. precisi. D' altra parte si tenevano pure in un bagno a 15° C. 100 cc. di alcool 30 volumi per cento e l' acido solforico della densità 1,286. Quando tutto ebbe preso la temperatura di 15°, si versò l'alcool nell'agitatore, sempre immerso nel bagno, si aggiunse 1 cc. di acido

(1) Questo lavaggio con acidi è specialmente necessario dopo avere eseguite varie determinazioni.

solforico, si estrasse l'agitatore, si capovolse in modo da far raccogliere i liquidi nella palla e si impressero 120 scosse circa. Si capovolse di nuovo e si immerse nel bagno aspettando che tutto il cloroformio si fosse raccolto nel fondo. Per far discendere poi tutte le goccioline aderenti alle pareti dell'apparecchio, si impresse al liquido, di tanto in tanto, un moto rotatorio facendo anche girare l'apparecchio stesso fra le dita. Dopo 20 minuti si lesse il volume del cloroformio.

Per l'apparecchio graduato in centesimi di centimetri cubi non possono realizzarsi tutte le condizioni descritte or ora, perchè il tubo graduato ha un diametro interno molto stretto ed offre difficoltà all'introduzione di tubi di vetro non molto sottili. Perciò il cloroformio si deve versare piano piano sull'orificio superiore di questo tubo e si deve aspettare fino a tanto che il cloroformio sia disceso tutto nel fondo.

Da queste esperienze comparative si ebbe che l' apparecchio graduato in decimi di centimetri cubi non offre nessuna sicurezza nella determinazione, non potendo leggersi in esso oltre il mezzo decimo per il largo diametro del tubo e per la difficoltà di dirigere la visuale sempre con eguale esattezza nell' apprezzamento del menisco; l' apparecchio graduato in ventesimi di centimetri cubi dà risultati molto soddisfacenti e l'errore massimo di lettura non va sopra 0,01 cc., è inoltre di manipolazione facile e molto comodo non richiedendo, per la sua breve lunghezza, bagni di gran mole; l'apparecchio graduato in centisimi di centimetri cubi, quantunque permetta la lettura dei millesimi di centimetri cubi, pure non dà risultati sempre costanti e le variazioni tra una determinazione e l' altra sono più frequenti e maggiori che nello apparecchio graduato in ventesimi. Non di rado poi i risultati sono in perfetto accordo nei due ultimi apparecchi. Ora, tenuto conto dei pregi e dei difetti enumerati, si deve convenire che in pratica il migliore apparecchio è quello graduato in ventesimi, specialmente se nella graduazione i segni sono tra loro sufficientemente distanti come negli apparecchi di cui mi sono servito io in queste esperienze.

Esaminiamo ora le condizioni che rendono la determinazione esatta, e le cause che possono far variare il volume del cloroformio indipendentemente dalle impurità.

Base. Per base s'intende il volume che assumono 20 cc. di cloroformio quando essi sono agitati con 100 cc. di alcool purissimo 30 volumi per cento. La determinazione della base è di capitale importanza, perchè è essa che forma il punto di partenza per il calcolo delle impurità ovvero sono gli aumenti sulla base che si riferiscono esclusivamente a queste impurità. Era importante perciò sapere se la base, dato uno stesso alcool ed uno stesso cloroformio potesse variare. Ho eseguito molte determinazioni ed ho potuto convincermi che si hanno quasi sempre dei numeri concordanti e la massima differenza nelle migliori determinazioni non ha oltrepassato mai 0,01 cc. Non nascondo però che qualche volta ho avuto tra una determinazione e l' altra differenze rilevantissime senza poterne capire la ragione, avendo sempre curato di mantenere invariate le condizioni d' esperienza. È necessario quindi di non fidarsi troppo nel risultato avuto da una sola esperienza e non trarre conclusioni se non da un numero il più grande possibile di esse.

Ecco il risultato di cinque determinazioni:

21,59 — 21,59 — 21,58 — 21,59 — 21,58 .

Cloroformio. La base, di cui abbiamo parlato, non è un dato assoluto e costante, ma è legata intimamente alla qualità del cloroformio impiegato. Perciò essa può variare non solo da cloroformio a cloroformio ma anche in uno stesso, quando subisca qualche alterazione sia naturalmente sia depurandolo. Eccone qualche esempio:

Cloroformio Kahlbaum	21,47
„ „ depurato	21,59
Cloroformio commerciale	21,35
„ „ depurato	21,50
Cloroformio Kahlbaum rigenerato	21,65

Ogni volta perciò che si adoperi un cloroformio nuovo è necessario determinare la base, come pure è necessario determinarla di tanto in tanto nello stesso cloroformio per essere sicuri delle proprie determinazioni.

Densità. La densità dell' alcool deve essere determinata con un picnometro, perchè cogli alcoolometri o coi densimetri, di uso più facile e più comune, si va incontro ad errori troppo gravi, per i quali le determinazioni non offrono più alcuna sicurezza. Ho voluto poi vedere fin dove arrivasse la sensibilità del metodo per la densità, ed ho preparato tre alcooli di diversa graduazione ed ho avuto i risultati seguenti:

Alcool densità 0,97039 Volume $^0/_0$ 25,67 diminuzione volume del cloroformio sotto la base cc. 0,97.
Alcool densità 0,96850 volume $^0/_0$ 27,40 diminuzione volume del cloroformio sotto la base cc. 0,66.
Alcool densità 0,96431 volume $^0/_0$ 31,15 aumento volume del cloroformio sulla base cc. 0,36.

Riferendo ora tanto le diminuzioni quanto gli aumenti ad una differenza di densità comune e scelta come unità, 0,0001 per esempio, si ha che il volume del cloroformio, per questa differenza, può variare di $\pm$ 0,0204 cc.; 0,0231; 0,0270, ovvero in media $\pm$ 0,0235. Ma per produrre una differenza nella densità di 0,0001 è necessario un errore di pesata di $\pm$ grammi 0,0013 calcolando sempre la densità colla formola $\frac{P-P'}{P-P''}$ d. Errore che facilmente può commettersi coi picnometri e molto più facilmente con apparecchi meno precisi dei picnometri. Per non avere quindi variazioni sensibili nel volume del cloroformio, per causa della densità, si deve pesare con un errore non maggiore di grammi 0,0007; che porterebbe una variazione di volume di 0,01 cc. poco sensibile nell'apparecchio ad un ventesimo e rientrante negli errori d'esperienza.

Riferendoci ora ai gradi alcoolici la variazione di un grado centesimale, dà una variazione di volume del cloroformio di $\pm$ 0,26 in media. Come si vede, non è indifferente adoperare un metodo piuttosto che un altro nella determinazione della densità e non è fuor di luogo raccomandare che essa sia determinata sempre colla massima esattezza.

Temperatura. La temperatura non ha minore importanza della densità in questa determinazione, perchè una variazione di essa

porta con sè una corrispondente variazione del volume del cloroformio. Le seguenti esperienze ne danno la dimostrazione numerica.

Alcool 30 vol. $^0/_0$ temperatura ambiente 15^0 C. vol. del cloroformio cc. 21,59.

Alcool 30 vol. $^0/_0$ temperatura ambiente 20^0 C. vol. del cloroformlo cc. 21,75.

Alcool 30 vol. $^0/_0$ temperatura ambiente 25^0 C. vol. del cloroformio cc. 22,00.

Per ogni grado di temperatura superiore ai 15^0, il volume del cloroformio aumenta in media di cc. 0,036. Volendo ora fare una correzione al volume del cloroformio ottenuto ad una temperatura superiore a 15^0 e ridurlo al volume che si avrebbe a questa temperatura, basta togliere tante volte 0,036 quanti sono i gradi, superiori a 15^0, oppure sommare tante volte 0,036 quanti sono i gradi sotto 15^0.

Calcolo delle impurità.

Il calcolo delle impurità si fa, come ho accennato, sugli aumenti subìti dal cloroformio oltre la base. Gli alcooli superiori omologhi dell' alcool etilico, difatti, quanto più sono ricchi in carbonio tanto più fanno aumentare il volume del cloroformio e quando uno di essi è contenuto nell'alcool etilico, anche in piccola quantità, altera i rapporti di soluzione in modo che ne risulta sempre un aumento del cloroformio maggiore di quello che si avrebbe se, nelle stesse condizioni, si adoperasse alcool puro. Non sono solo gli alcooli superiori che possiedono questa proprietà, ma anche altre sostanze come l'aldeide, la paraldeide, il furfurol ecc. le quali agiscono nell'istesso senso sul cloroformio.

In una determinazione quantitativa questo fatto acquista una grande importanza, perchè l' aumento che noi osserviamo per un alcool commerciale per esempio non può essere attribuito ad un'unica sostanza ed a quella confrontato, ma a più sostanze, le quali non hanno costanza di proporzioni e dipendono dalla natura della materia prima che ha generato l'alcool, oppure dalla rettificazione a cui è stato sottoposto. Per la qual cosa la determinazione acquista un convenzionalismo da cui difficilmente si potrà uscire. Il

Röse stesso lo avvertì e cercò di evitarlo studiando gli olii provenienti dalle varie sostanze, impiegate come materia prima nella fabbricazione dell'alcool, per trovare dei coefficienti per i quali si dovevano moltiplicare i risultati, avuti da spiriti di provenienza certa. Non è necessario che io faccia notare la difficoltà che si incontra per sapere dalla bocca d'un negoziante la provenienza dei suoi alcooli pel timore che ha di cadere nelle unghie della legge, quand'anche a lui non sia completamente sconosciuta. Essendo poco pratica l'idea del coefficiente, non rimaneva che a ridurre, per quanto fosse possibile, il numero delle impurezze con mezzi chimici, limitando la determinazione a quelle riconosciute effettivamente nocive. A questo riusciva la proposta di Stutzer e Reitmair, di distillare in presenza di potassa prima di sottoporre l'alcool alla prova Röse. Gli acidi liberi, gli eteri ed in parte le aldeidi, tutte sostanze del resto che possono essere determinate separatamente, si allontano ed i risultati delle determinazioni si avvicinano sempre più alla verità.

Siccome poi ogni sostanza ha un'azione diversa sul cloroformio, ho creduto necessario esaminare separatamente quelle che non sono alterate o poco dalla potassa lasciando indietro tutte le altre.

Aldeide acetica. Questa sostanza ha una proprietà che merita di essere rilevata, ed è l'aumento della densità che fa subìre all'alcool al quale si aggiunge, agisce cioè nell'istesso senso dell'acqua, difatti:

A 100 cc. di alcool della densità 0,9656 si aggiunsero 0,5 cc. di aldeide; la densità divenne 0,9662: per riportare alla densità primitiva si dovettero aggiungere cc. 0,77 di alcool assoluto.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio di cc. 0,11.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,02.

L'aldeide acetica si può ritenere perciò che sia arrestata quasi tutta dalla potassa specialmente negli alcooli che ne contengono piccola quantità.

Paraldeide. A cento cc. di alcool 30 volumi per cento si aggiunsero cc. 0,05 di paraldeide: si riportò alla densità primitiva aggiungendo poche goccie d'acqua.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base cc. di cc. 0,05.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,05.

Furfurol. A cento cc. di alcool 30 volumi per cento si aggiunsero cc. 0,01 di furfurol. Si riportò la densità al valore primitivo aggiungendo cc. 0,13 di alcool assoluto, come l'aldeide acetica.

Cento cc. di questo alcool dette aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,15.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,06.

Alcool propilico. A cento cc. d' alcool 30 volumi per cento si aggiunsero cc. 0,2 di alcool propilico precedentemente distillato. Per riportare la densità al valore primitivo si aggiunsero cc. 0,44 di acqua.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base cc. 0,10.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,10.

Alcool butirrico normale. A cento cc. di alcool 30 volumi per cento si aggiunsero cc. 02, di alcool butirrico normale. Per riportare la densità al valore primitivo si aggiunsero cc. 0,7 di acqua.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base cc. 0,23.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,23.

Alcool isobutirrico. A cento cc. di'alcool 30 volumi per cento si aggiunsero cc. 0,2 di alcool isobutirrico. La densità fu riportata al volume primitivo aggiungendo cc. 0,7 di acqua.

Cento cc. di questo alcool dettero un aumento del cloroformio sulla base cc. 0,18.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,18.

Alcool Amilico. A cento cc. di alcool 30 volumi per cento furono aggiunti cc. 0,2 di alcool amilico purissimo. La densità fu riportata al valore primitivo aggiungendo cc. 0,45 di acqua.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,30.

Dopo distillazione con potassa cc. 0,30.

A cento cc. di alcool 30 volumi per cento furono aggiunti cc. 0,2 di alcool amilico ed acqua cc. 0,42.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,31.

A cento cc. di alcool 30 volumi per cento furono aggiunti cc. 0,5 di alcool amilico ed acqua cc. 1,2.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,78.

Le ultime due determinazioni furono eseguite dopo distillazione con potassa.

Fino ad ora ci siamo occupati soltanto delle sostanze che possono trovarsi nell' alcool naturalmente, dobbiamo tener conto ancora di altre sostanze che si aggiungono all' alcool artificialmente per aromatizzarlo e renderlo bevibile, le essenze. Io mi sono limitato soltanto all'esame dell'essenza di anaci e dell'essenza di cannella.

Essenza d' anici. A 100 cc. di alcool assoluto si aggiunsero cc. 0,6 di essenza di anici del commercio. Per ridurre alla gradazione voluta si aggiunsero 247 cc. di acqua distillata.

Cento cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base cc. 0,12.

Dopo distillazione cc. 0,10.

Essenza di cannella. A 100 cc. di alcool assoluto si aggiunsero cc. 0,4 di essenza di cannella. Per ridurre alla gradazione voluta si aggiunsero cc. 248 di acqua distilla.

Dopo distillazione, 100 cc. di questo alcool dettero aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,09.

Ora che abbiamo conosciuti gli aumenti che fa subìre al cloroformio ogni singola sostanza, dobbiamo confrontare tra di loro, riferendoli ad una unità comune, gli aumenti avuti dopo distillazione con potassa.

Nome della sostanza	Aumento riferito ad un cc. di sostanza
Aldeide acetica	0, 200
Paraldeide	1, 000
Furfurol.	0, 601
Alcool propilico	0, 502
„ butirrico normale	1, 161
„ isobutirrico	0, 949
„ amilico.	1, 507
Essenza d'anici	0, 588
Essenza di cannella.	0, 750

Nella tabella si vede che gli aumenti maggiori del cloroformio stanno in relazione colla tossicità delle sostanze che li producono. Difatti l'alcool amilico e l'alcool butirrico sono i più temuti, attribuendosi ad essi proprietà che, a lungo andare, producono l'alcoolismo.

Mi sembra giustificata perciò la proposta di prendere come misura delle impurità l' alcool amilico non solo per la ragione su esposta, ma anche perchè esso è quantitativamente il più importante dei componenti del Fuselöl. Gli errori che possono derivarne, ciascuno capisce che non sono tanto importanti, perchè quantunque in questo calcolo convenzionale si abbia una maggiore quantità d'impurezze di quelle realmente esistenti, pure nella cifra di tolleranza questi errori sono compensati ed in essa calcolati. Quello che più interessa di far notare in questo caso è l' azione delle essenze sul cloroformio, azione parallela a quella delle impurità e che ad essa si somma. A questo errore non vi ha mezzo di riparare e non vi ha mezzo nemmeno di attenuarne gli effetti con una cifra media da detrarsi, perchè l' aromatizzazione dei liquori è regolata dall' arbitrio e dal capriccio di chi li prepara. In questo

caso la valutazione delle impurità è affidata al buon senso del chimico e non più fondata su dati di fatto che possono anche avere un controllo.

Stabilito adunque di riferire tutte le impurità all'alcool amilico, veniva naturale l'idea di costruire una tabella, dalla quale si potessero avere le quantità per cento di dette impurezze, senza fare nessun calcolo. La cosa non era difficile, tenendo conto che gli aumenti del cloroformio sono proporzionali alla quantità di alcool amilico. Bastava calcolare, per mezzo di proporzioni, le quantità riferibili tauto ai grandi come ai piccoli aumenti del cloroformio. Nella tabella che riporto qui sotto, gli aumenti non sono incorporati colla base, come ha fatto il Sell, perchè così le si può dare una generalità più grande senza produrre confusione nei cambiamenti, non molto rari, della base.

Aumento del cloroformio	Quantità di alcool amilico	Aumento del cloroformio	Quantità di alcool amilico	Aumento del cloroformio	Quantità di alcool amilico	Aumento del cloroformio	Quantità di alcool amilico
0, 01	0, 0063	0, 26	0, 1648	0, 51	0, 3232	9, 76	0, 4816
0, 02	0, 0127	0, 27	0, 1711	0, 52	0, 3295	0, 77	0, 4879
0, 03	0, 0190	0, 28	0, 1775	0, 53	0, 3359	0, 78	0, 4943
0, 04	0, 0254	0, 29	0, 1838	0, 54	0, 3422	0, 79	0, 5006
0, 05	0, 0317	0, 30	0, 1901	0, 55	0, 3485	0, 80	0, 5069
0, 06	0, 0380	0, 31	0, 1965	0, 56	0, 3549	0, 81	0, 5133
0, 07	0, 0444	0, 32	0, 2028	0, 57	0, 3612	0, 82	0, 5196
0, 08	0, 0507	0, 33	0, 2091	0, 58	0, 3675	0, 83	0, 5259
0, 09	0, 0571	0, 34	0, 2155	0, 59	0, 3738	0, 84	0, 5323
0, 10	0, 0634	0, 35	0, 2218	0, 60	0, 3802	0, 85	0, 5386
0, 11	0, 0697	0, 36	0, 2281	0, 61	0, 3865	0, 86	0, 5449
0, 12	0, 0761	0, 37	0, 2345	0, 62	0, 3929	0, 87	0, 5512
0, 13	0, 0824	0, 38	0, 2408	0, 63	0, 3992	0, 88	0, 5576
0, 14	0, 0888	0, 39	0, 2472	0, 64	0, 4055	0, 89	0, 5639
0, 15	0, 0951	0, 40	0, 2535	0, 65	0, 4119	0, 90	0, 5702
0, 16	0, 1014	0, 41	0, 2598	0, 66	0, 4182	0, 91	0, 5766
0, 17	0, 1078	0, 42	0, 2662	0, 67	0, 4246	0, 92	0, 5829
0, 18	0, 1141	0, 43	0, 27[illegible]5	0, 68	0, 4309	0, 93	0, 5893
0, 19	0, 1204	0, 44	0, 2788	0, 69	0, 4372	0, 94	0, 5956
0, 20	0, 1268	0, 45	0, 2852	0, 70	0, 4436	0, 95	0, 6019
0, 21	0, 1331	0, 46	0, 2915	0, 71	0, 4499	0, 96	0, 6083
0, 22	0, 1395	0, 47	0, 2979	0, 72	0, 4562	0, 97	0, 6146
0, 23	0, 1458	0, 48	0, 3042	0, 73	0, 4625	0, 98	0, 6209
0, 24	0, 1521	0, 49	0, 3105	0, 74	0, 4689	0, 99	0, 6273
0, 25	0, 1584	0, 50	0, 3169	0, 75	0, 4752	1, 00	0, 63[illegible]6

Le esperienze fatte per vedere l' esattezza della tabella, hanno

mostrato che la differenza massima non oltrepassa mai la quinta unità della terza decimale; perciò la tabella può essere usata con fiducia.

Determinazioni a temperature diverse da 15⁰ C.

Nei paesi caldi ove è cosa penosissima e dispendiosa a mantenere i bagni a 15⁰ C, sarebbe utile adottare una temperatura più elevata senza arrecare al metodo modificazioni profonde. Non potendo rinunziare alle tavole di Hehner per la gradazione alcoolica, si rendeva indispensabile la determinazione a 15⁰ della densità soltanto, mentre si poteva far variare la temperatura del bagno dell'apparecchio Röse. Le esperienze istituite per vedere l'esattezza di questa supposizione hanno dato i risultati seguenti:

Cento cc. di alcool 30 volumi per cento a 25⁰ C. dettero un aumento del cloroformio (base) di cc. 22,00.

Cento cc. di alcool contenente 0,1091 di alcool amilico ed a 30 volumi per cento dettero a 25⁰ un aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,30.

Cento cc. di alcool contenente 0,4941 di alcool amilico ed a 30 volumi per cento dettero a 25⁰ un aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,78.

Cento cc. di alcool contenente 0,2979 di alcool amilico ed a 30 volumi per cento dettero a 25⁰ un aumento del cloroformio sulla base di cc. 0,46.

Se si confrontano ora gli aumenti avuti a questa temperatura con quelli avuti alla temperatura di 15⁰, si vedrà l'accordo il più perfetto.

		A 15⁰ C.	A 25⁰ C.
Per alcool amilico	cc. 0,1991	cc. 0,31	0,30
Idem	„ 0,4941	„ 0,78	0,78
Idem	„ 0,2979	„ 0,47	0,46

Perciò il metodo Röse può essere modificato, riguardo alla temperatura, come meglio crede lo sperimentatore, purchè abbia l'avvertenza di determinare la *base* ad ogni cambiamento di temperatura. Le differenze dalle determinazioni a 15⁰ non sono grandi e rientrano nei limiti d'errore, poichè non è difficile, quando si

debbano valutare ad occhio le frazioni di cc., fare un errore di un centesimo. Questa modificazione a me sembra preferibile alla correzione del volume perchè nello stabilire il coefficiente di correzione per ogni grado sopra o sotto i 15° si deve ricorrere ad una media e nello stabilirla non tutti gli autori sono d'accordo.

Valore delle determinazioni.

Da quello che è stato detto fino ad ora apparisce chiaro che la determinazione delle impurità fatta col metodo Röse può riuscire esattissima quando specialmente si osservino le condizioni che man mano sono state esposte. Questo vale per ciò che riguarda il principio e le determinazioni fatte con alcool puro, ma cambia aspetto la cosa quando si passi all'esame di bevande spiritose naturali, ove sono contenute, oltre quelle che abbiamo enumerate, anche altre sostanze (olii odoranti) capaci di far aumentare il cloroformio e che, per quanto si sa fino ad ora, non sono nocive. Perciò ogni aumento del cloroformio avuto da uno spirito commerciale deve ritenersi come prodotto da sostanze nocive, mentre non si può dire altrettanto per un liquore. Le osservazioni del Fresenius, sebbene contraddette da lui stesso, mostran almeno che nei liquori naturali si può avere qualche volta un forte aumento del volume del cloroformio, e quelle da me fatte sul rhum (1) e alcune acquaviti di vino confermano questi risultati; per la qual cosa ora sorge naturale la domanda se le impurità dei liquori od acquaviti debbano avere lo stesso trattamento di quelle contenute nell'alcool commerciale. Se si dà uno sguardo alle analisi riferite in principio di questa memoria non si saprebbe concepire un'idea molto diversa da quella espressa da Leon-Say (2), e dal Colombo (3), che cioè gli alcooli di vino e di vinaccie sono peggiori di quelli di cereali, perchè conservano sempre degli odori che nessun apparecchio a distillazione può togliere. Il concetto è giustissimo per

(1) Scala A. "Il rhum e le sue falsificazioni." Atti della R. Accademia medica di Roma. 1889-90.

(2) Rapporto della Commissione extra parlamentare presieduta da Leon Say.

(3) Colombo. Atti parlamentari. Camera dei deputati italiani. Discussione del disegno di legge: "Revisione della tassa sugli spiriti."

l' alcool ad alta gradazione, ma non per le acquaviti perchè in queste si ha tutto l' interesse di conservare i principii aromatici che le rendono fini e gradite. Non bisogna perdere, per altri termini, il concetto di liquore propugnando gli ideali delle grandi distillerie industriali, perchè altrimenti si arriverebbe a questo partito estremo, o proibire assolutamente il commercio di qualsiasi liquore naturale, o prescriverne e favorirne la imitazione con alcool industriale purissimo e con aromi artificiali. Si otterrebbe questo vantaggio che per imitare si cercherebbe di aggiungere tutte le sostanze che formano l'aroma ed anche il corpo del liquore, tra queste eteri d' alcooli superiori, acidi grassi, resine qualche volta alcooli superiori (1) ecc., e si darebbe tanto in mano ai fabbricatori da avvelenare realmente la gente con liquori mal conciati e contenenti in fin dei fini le stesse sostanze nocive di quelli naturali.

Ammesso adunque che questi liquori (rhum, cognac, arrac etc.) alla prova Röso diano una quantità di impurezze maggiore della media stabilita (due per mille) ed ammesso che queste impurezze non siano nocive, dovranno essere dichiarati non commerciabili, oppure dovrà stabilirsi per essi un limite di tolleranza più elevato? In ambidue i casi ci troviamo dinanzi ad uno scoglio non facile a superarsi, perchè nell' uno l' esperienza di più secoli non solo non ha mostrato alcun pericolo, ma ha avvalorato sempre il consumo di questi liquori; nell' altro si darebbe buono in mano agli speculatori di usare alcool cattivo nella preparazione di liquori artificiali. Decidersi in questo bivio non è facile, e mentre attendiamo dalle esperienze fisiologiche il giudizio sulla nocuità, mi sembra giusto che siano dichiarati nocivi, per ora, solo quei liquori, riconosciuti chimicamente artificiali, che sorpassino la media di impurità stabilita.

Fin qui pei liquori naturali: per l' acquavite aromatizzata con essenze si dovrà mantenere lo stesso limite? Certo non mi pare giusto, perchè in quelle molto aromatizzate può essere facilmente superato, e talvolta anche in quelle meno aromatizzate, sommandosi l'azione dell'essenza, o delle essenze, all'azione delle impurezze.

(1) L'olio di acquavite è composto di alcool propilico, amilico, butirrico furfurol, ecc.

Specialmente poi se invece di alcool depurato nelle grandi distillerie si adoperi acquavite di vino.

Il metodo Röse perciò non dà un' idea esatta, colle sue indicazioni, delle quantità di impurezze nocive realmente contenute, tanto nei liquori naturali, quanto nei liquori artificiali e nelle acquaviti: in un solo caso ci troviamo in grado di esprimere un giudizio sicuro, quando cioè l' esame Röse dia una quantità d' impurezze sotto il limite stabilito.

Come completamento di queste ricerche, ho determinato le impurità in varii campioni di alcool commerciale e di anisette, gentilmente fornitemi dal Gabinetto chimico municipale di Roma (1) ed in due acquavite, preparate nel laboratorio dell' Istituto con vino genuino.

Ecco i risultati:

N. d'ordine	Qualità	Alcool		Prova Röse	Qualità	Alcool		Prova Röse
		Vol.	Peso			Vol.	Peso	
1	Alcool	84,08	78,28	0, 320	Anisetta	32,42	26,73	0, 070
2	»	89,49	85,00	0, 054	»	46,64	30,35	0, 101
3	»	89,78	85,38	0, 089	»	34,33	28,37	0, 105
4	»	90,17	85,88	0, 183	»	34,83	28,81	0, 105
5	»	94,58	91,75	0, 231	...	...	...	...
6	»	89,89	84,88	0, 077	...	...	...	...
7	Acquav. vino	82,51	76,42	0, 634	...	...	...	...
8	»	89,36	84,84	0, 292	...	...	...	...

Gli alcooli che si vendono in Roma, sono per la maggior parte puri e solo due eccedono il limite due per mille. Così pure le anisette, le quali probabilmente furono preparate per distillazione dell' alcool commerciale a cui erano stati aggiunti degli anaci.

(1) Ringrazio vivamente di questa gentilezza l' ex assessore dott. Rinaldo Roseo ed il capo del Gabinetto municipale dott. Longi.

L' acquavite di vino invece, quantunque depurata con apposito deflemmatore a bolle e ridistillata con potassa, ha dato sempre una quantità d'impurezze superiore al due per mille.

Da quello che è stato detto possiamo concludere che:

Il metodo di Röse, quando si applichi colle precauzioni dette, è il metodo più esatto di quanti fino ad ora sono stati proposti per la determinazione delle impurità nell'alcool. Come in generale tutti i metodi analitici, ed anche questo le sue eccezioni e nei liquori naturali ed artificiali, nelle acquaviti aromatizzate con essenze dà indicazioni poco attendibili. Speriamo che questa lacuna possa essere colmata in un avvenire non lontano.

Roma 1890.

Su taluni derivati dell'acido lapacico;

di E. PATERNÒ e L. CABERTI.

(Giunta il 5 febbrajo 1891)

Riduzione dell'acido monobromolapacico.

Nella prima memoria pubblicata nel 1882 uno di noi ammise per l' acido monobromolapacico la formula $C_{15}H_{13}\left\{\begin{matrix}O_2\\ OBr\end{matrix}\right.$ (1): più tardi, Hooker e Greene (2) gli attribuirono invece la formula di un bromolapacone $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\ CHBr-CH-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}\\ O\text{———}\end{matrix}\right.$. L' una e l'altra di queste ipotesi avevano il loro valore, perchè appoggiate da fatti sperimentali. Come fu detto nella memoria pubblicata nel 1889 (3) solo la riduzione dell'acido monobromolapacico poteva risolvere la

(1) Gazz. Chim. XII, p. 383.
(2) Berichte 1889, p. 1723.
(3) Gazz. Chim. XIX, p. 623.

questione. I tentativi sino allora non avevano però condotto ad alcun risultato: credemmo perciò utile riprendere questo studio istituendo nuove esperienze e fortunatamente dopo numerose prove siamo riusciti nel nostro intento.

La riduzione dell'acido monobromolapacico fu tentata in vari modi e dapprima sempre infruttuosamente: infatti trattando soluzioni alcooliche della sostanza sia con sodio sia con amalgama di sodio all'I $^0/_0$ e al 2 $^0/_0$, tanto a caldo quanto a freddo, ovvero sospendendo la sostanza finissimamente polverizzata in acqua e facendovi reagire l'amalgama di sodio al 2 $^0/_0$ si osserva bensì una reazione energica, si ottengono delle soluzioni che hanno il colore delle soluzioni dei lapaciati alcalini e che decomposte con acido cloridrico forniscono una sostanza che ha tutte le apparenze dell'acido lapacico, ma la formazione di resine abbondanti ci impedì sempre di poter nettamente constatare la formazione di acido lapacico: nè la riduzione con acido jodidrico e fosforo (1) in tubi chiusi a 110-115^0 ci fornì risultati migliori. Finalmente riuscimmo nel nostro intento operando nel modo seguente.

In una soluzione diluitissima di potassa caustica si sospendono alcuni grammi di acido monobromolapacico finamente polverizzato, indi si aggiunge polvere di zinco. La reazione avviene rapidamente; il liquido si colora in rosso bruno torbido: dopo mezz'ora si filtra. Si satura la soluzione con anidride carbonica, dimodochè le resine formatesi precipitino: si filtra nuovamente e si ha così una soluzione limpida di color rosso sangue: decomponendo questa soluzione con acido cloridrico puro si ottiene un precipitato fioccoso di color giallo chiaro che vien lavato e seccato tra carte: Cristallizza dall' alcool diluito in bellissime laminette splendenti di color giallo dorato fondenti a 138-138^0,5. Da tutti gli altri caratteri riconoscemmo aver ottenuto, per la riduzione dell' acido monobromolapacico, dell' acido lapacico.

Questo risultato esclude senza alcun dubbio che l' acido bromolapacico debba considerarsi, come hanno supposto Hooker e Greene, quale un derivato del lapacone o di un suo isomero, dappoichè è impossibile supporre che nelle condizioni in cui abbiamo operato

(1) Beriehte I, p. 127.

il lapacone abbia potuto trasformarsi in acido lapacico. Resta quindi come molto probabile sempre la formula stabilita dal Paternò essendo difficile spiegare le trasformazioni dell'acido monobromolapacico anche supponendo che il bromo sia contenuto nel nucleo naftalinico.

Azione del tiofene sull'acido lapacico e sul lapacone.

Nella sopracitata memoria di Paternò e Minunni (1) si accennava al fatto che l'acido lapacico dà un prodotto di condensazione col tiofene, fatto che, secondo V. Meyer, proverebbe esser l'acido lapacico un ortochinone. Ci è sembrato interessante studiare meglio le condizioni di formazione di questo prodotto: dalle esperienze istituite in proposito risultò, come ora dimostreremo, che il composto in questione è dovuto alla condensazione tra lapacone e tiofene e non tra acido lapacico e tiofene: di più, che un composto simile tra acido lapacico e tiofene è molto difficile, se non impossibile, a preparare, causa la straordinaria facilità, con la quale l'acido lapacico si trasforma in lapacone sotto l'influenza degli agenti disidratanti.

Acido lapacico e tiofene.

Mescolando due soluzioni, una di una parte di acido lapacico l'altra di una parte di tiofene in acido acetico glaciale, e aggiungendo al miscuglio un egual volume di acido solforico puro concentrato, si osserva un forte riscaldamento e una immediata colorazione rosso-bruna, che in capo ad alcune ore volge al verde smeraldo: se allora si versa la massa in molta acqua fredda, si separa prima una sostanza cristallina gialla in piccoli aghi, indi una sostanza fioccosa, di color bleu che si raccoglie sul fondo. La purificazione di questa sost nza presentò molte difficoltà, essendo essa solubilissima in tutti i solventi ordinari e non precipitando dalle soluzioni alcooliche diluite con acqua.

Dopo numerosi tentativi ci attenemmo alla via seguente. La soluzione alcoolica della sostanza diluita con acqua viene estratta

(1) Gazz. Chim. It. XIX, p. 620.

con etere finchè questo comincia a colorarsi in bleu-violetto: con questa estrazione si eliminano le sostanze resinose. Il liquido acquoso, filtrato, viene addizionato di potassa caustica sino a reazione fortemente alcalina; in queste condizioni la sostanza precipita in fiocchi di un bel colore bleu oscuro e abbastanza pura. Lavata e seccata si presenta completamente amorfa e opaca, di color bleu oscuro.

Sospettando che la sostanza cristallina che si depone, quando si diluisce il prodotto della reazione con acqua, non fosse che lapacone formatosi per azione dell' acido solforico sull'acido lapacico e avendo osservato che si ottiene questa sostanza in quantità tanto maggiore quanto minore è il tempo, pel quale l'acido solforico ha agito sull'acido lapacico e sul tiofene, facemmo la seguente prova:

Mescolammo due soluzioni una di acido lapacico e l' altra di tiofene in acido acetico glaciale e aggiungemmo l'egual volume di acido solforico. Dopo 5 minuti versammo in molta acqua: si ebbe così un abbondante precipitato della sostanza cristallina summenzionata e traccio appena di sostanza colorante. La sostanza cristallina, lavata e seccata, fu purificata facendone bollire la soluzione alcoolica con carbone animale e cristallizzando poi un paio di volte dall'alcool: si ebbe così una sostanza cristallizzata in aghi finissimi, setacei, di color giallo-arancio fondenti a 150-151°. Resta dunque confermato trattarsi di lapacone.

Lapacone e tiofene.

Il fatto che la formazione del lapacone si verifica appena l'acido solforico reagisce sul miscuglio di acido lapacico e tiofene, mentre la condensazione tra questo e il tiofene richiede un tempo relativamente molto lungo, faceva ritenere quasi certo che la sostanza colorante ottenuta fosse il prodotto della condensazione avvenuta non tra l'acido lapacico ed il tiofene, ma tra questo e il lapacone formatosi. Per verificare ciò preparammo del lapacone e ripetemmo l'esperienza nelle stesse condizioni. Si verificarono gli stessi fatti e dopo 5 ore la soluzione erasi colorata in verde-smeraldo cupo.

Versammo in molta acqua: si separò immediatamente una gran quantità di sostanza bleu, che si raccolse alla superficie: fu lavata

secondo il solito sino a reazione neutra del filtrato, indi trattata con un miscuglio di alcool e acqua in parti eguali (in cui la sostanza è completamente insolubile), sinchè il liquido passava incoloro, indi seccata tra carte: in queste condizioni essa è completamente amorfa senza riflessi, di un bel colore turchino intenso, ed ha le stesse proprietà di quella ottenuta impiegando l' acido lapacico.

È solubilissima in alcool concentrato, etere, cloroformio, ligroina: le soluzioni hanno un color bleu intenso molto puro: la soluzione alcoolica diluita anche con moltissima acqua non precipita: se però questa stessa soluzione vien resa fortemente alcalina con potassa caustica la sostanza precipita in fiocchi.

Si scioglie in acido acetico dando una soluzione di color verde smeraldo: precipita in fiocchi turchini quando si neutralizza la soluzione: si scioglie in acido solforico concentrato con color verde smeraldo scuro: precipita inalterata, se se ne toglie una parte che si resinifica, diluendo con acqua.

La soluzione alcoolico-acquosa trattata con acido cloridrico non sembra alterarsi: l'acido nitrico anche in soluzioni diluite l'ossida lentamente scolorandola del tutto.

L'acqua di cloro scolora immediatamente le soluzioni. L'idrogeno nascente ottenuto con amalgama di sodio non sembra alterarla affatto. Verso la luce sembra molto stabile, poichè una soluzione alcoolica diluita, conservata per alcuni mesi alla luce diffusa del laboratorio, non si è menomamente alterata.

Un saggio qualitativo dimostrò che la sostanza contiene zolfo: non furono fatte determinazioni quantitative essendo impossibile purificarla al punto necessario.

Sembra difficile stabilire esattamente le condizioni di formazione di detta sostanza, poichè avendo più volte tentato di prepararne maggiori quantità (essendo il rendimento relativamente assai scarso: da 5 gr. di lapacone e altrettanto di tiofene se ne ottiene circa un grammo) non riuscimmo più ad ottenerla nelle stesse condizioni per quanto le esperienze fossero sempre condotte nell'identico modo.

Azione di alcuni disidratanti sull'acido lapacico.

Nell'intento di ottenere, se fosse stato possibile, il prodotto di

condensazione tra l'acido lapacico e il tiofene, studiammo l'azione di altri disidratanti sull' acido lapacico, per vedere quali di essi non lo trasformino in lapacone, onde poterli poi impiegare nella reazione col tiofene.

Adoperammo dapprima l'acido cloridrico gassoso secco, facendo passare una corrente di questo gas in una soluzione di acido lapacico in acido acetico glaciale: il liquido si riscaldava, colorandosi in rosso bruno: dopo 20 minuti si sospendeva la corrente e si versava in acqua: si otteneva così una sostanza di color arancio, che cristallizzata dall' alcool ed esaminata al microscopio, si presentava in gran parte da aghi della forma caratteristica di quelli del lapacone, da alquanto acido lapacico inalterato e da traccio di una sostanza, cristallizzata in aghi di color giallo pagliarino, probabilmente la sostanza fusibile a 116-117^0 già trovata da uno di noi nei prodotti dell' azione dell'acido nitrico sull'acido lapacico: non fu possibile isolarla per cristallizzazioni frazionate, stante la piccola quantità che se ne forma, anche impiegando una ventina di grammi di acido lapacico.

Trovato così che anche l' acido cloridrico, in queste condizioni, trasforma l'acido lapacico in lapacone, volemmo provare se, mettendosi in queste stesse condizioni, l'acido cloridrico potesse servire come mezzo di condensazione per effettuare la reazione.

Infatti, facendo passare una corrente di HCl secco in una soluzione di lapacone e tiofene in acido acetico glaciale, sino a saturazione, indi, lasciando a sè la massa per cinque giorni, ottenemmo la stessa sostanza bleu, già preparata impiegando l'acido solforico e dotata delle stesse proprietà.

Rivolgemmo la nostra attenzione poscia sul cloruro di zinco fuso. Ad una soluzione di una parte di acido lapacico in acido acetico glaciale furono aggiunte circa 10 parti di cloruro di zinco fuso: la massa si colorò rapidamente in rosso bruno: dopo 18 ore versammo in acqua, si ottenne così un precipitato color rosso arancio, che, lavato, seccato, e cristallizzato da alcool, trovammo essere lapacone puro: fondeva tra 150-152^0, al microscopio non mostrava traccia di altri cristalli. Neppure il cloruro di zinco permette dunque di realizzare la condensazione dell' acido lapacico col tiofene. Ripetuta pel cloruro di zinco la medesima esperienza che per l'acido cloridrico, cioè fattolo reagire sopra un miscuglio

di lapacone e tiofene, trovammo che la sostanza bleu si formava bensì, ma talmente inquinata di sostanze resinose da non poterla affatto purificare.

In ultimo studiammo l'azione del cloruro di calcio, procedendo nel modo stesso che pel cloruro di zinco: anche in questo caso il prodotto ottenuto, abbandonando a sè il miscuglio per circa 8 giorni, si mostrava costituito, dopo cristallizzazione, da acido lapacico inalterato e da lapacone.

Azione del cloruro stannoso sull'acido lapacico.

Visti i risultati negativi ottenuti nelle prove precedentemente esposte, abbandonammo l' idea di ottenere il composto di condensazione tra acido lapacico e tiofene, e nell' intento di tentare la reazione tra acido lapacico e anidride ftalica, secondo Baeyer, cominciammo collo studiare l'azione del cloruro stannoso sull'acido lapacico.

Ad una soluzione di una parte di acido lapacico in alcool assoluto furono aggiunte 5 parti di cloruro stannoso cristallizzato: la soluzione immediatamente si colorò in bruno, che dopo pochi istanti passò al verde sporco, indi al giallo chiaro e poi si colorò quasi totalmente.

Versando in acqua si ebbe un precipitato di ossicloruro di stagno e una soluzione del tutto incolora. Sospettando di aver ottenuto una soluzione di acido idrolapacico, trattammo il tutto con idrato potassico che disciolse il precipitato: si ebbe così una soluzione gialla, che alla superficie andava colorandosi rapidamente in rosso: agitando, la colorazione aumentò, sinchè tutto il liquido fu divenuto del colore caratteristico dei lapaciati alcalini: filtrammo la soluzione, concentrammo a bagno maria, filtrammo nuovamente e decomponemmo con acido acetico: si ebbe così un precipitato di color giallo che cristallizzato dall'alcool riconoscemmo per acido lapacico al suo punto di fusione ($138^0,5$) ed ai suoi caratteri.

Modificazioni al processo d'estrazione dell'acido lapacico.

Prima di chiudere questa nota crediamo utile far cenno di

alcune modificazioni, introdotte nel processo di estrazione dell'acido lapaoico, modificazioni, che lo rendono molto più economico e più rapido.

La sostanza grezza che si ottiene, bollendo la segatura o i truccioli del legno lapacho con carbonato sodico e poi decomponendo con HCl, invece di essere esaurita con etere, in apparecchio a spostamento ecc. viene rimescolata con acqua di barite, e portata quasi all' ebollizione. La barite non scioglie le resine: per 100 gr. di sostanza grezza, si usano 30-35 gr. di idrato baritico del commercio e 15 litri d'acqua comune. La soluzione dopo raffreddamento vien filtrata e decomposta con HCl: si ottiene così un precipitato di acido lapacico, in generale sufficientemente puro per essere cristallizzato dall' alcool: se un primo trattamento non basta, lo si ripete una seconda volta sul precipitato ottenuto: si ha così un prodotto che basta cristallizzare una volta dall' alcool, perchè possa servire alla massima parte delle esperienze. I residui di ciascuna estrazione vengono esauriti con 15 litri d'acqua e circa 30 gr. di barite: questa soluzione filtrata serve per estrarre una prima volta nuova sostanza grezza.

Essendo mancata durante le esperienze la barite provammo a sostituirvi l' ossido di magnesio e ne avemmo ottimi risultati: infatti in questo caso, basta una sola estrazione per aver l' acido lapacico in stato di purezza sufficiente.

Palermo. Istituto chimico dell'Università. Agosto 1890.

Sull'applicazione alla chimica ottica di alcune formule proposte dal prof. Ketteler;

nota di R. NASINI.

(*Giunta il 20 dicembre 1890*).

Il prof. E. Ketteler in varie sue pubblicazioni (1) ha proposto alcune formule, diverse da quelle sin qui usate, per esprimere la

(1) Ketteler — 1) " Konstanz des Refraktions-Vormögens. „ Wied. Ann. XXX, pag. 285. Anno 1887. — 2) " Experimentaluntersuchung über das Refractions-

dispersione ed il potere rifrangente specifico delle sostanze. Nella sua Memoria intitolata: *Grundzüge einer neuen Theorie der Volum, und Refraktions-Aequivalente*, egli ha cercato anche di mostrare quale vantaggio, nell' applicazione alla chimica, offrano le sue espressioni a confronto di quelle di Gladstone e Landolt e di Lorentz e Lorenz.

Per la dispersione il Ketteler ha adottato la formula

$$\frac{\mu_n^{\,2} - \mu_m^{\,2}}{\mu_n^{\,2} - 1} = \text{Cost.}$$

dove n rappresenterebbe una lunghezza d'onda minore di m e per conseguenza $\mu_n^{\,2} > \mu_m^{\,2}$: questa espressiono ò equivalente all' altra che viene usata di preferenza, come più semplice:

$$\frac{\mu_n^{\,2} - 1}{\mu_m^{\,2} - 1} = \text{Cost.}$$

che una formula derivi dall'altra è facile a vedersi: abbiamo

$$\frac{\mu_n^{\,2} - 1}{\mu_m^{\,2} - 1} = \frac{1}{1 - \dfrac{\mu_n^{\,2} - \mu_m^{\,2}}{\mu_n^{\,2} - 1}}\;.$$

Sino a qui si era adoperata, e si adopera ancora per esprimere la dispersione, o la differenza fra due indici di rifrazione divisa per il peso specifico della sostanza $\dfrac{\mu_n - \mu_m}{d}$, oppure la costante B della formula di Cauchy.

$$B = \frac{\mu_n - \mu_m}{\dfrac{1}{\lambda_n^{\,2}} - \dfrac{1}{\lambda_m^{\,2}}}$$

dove λ_n e λ_m sarebbero le lunghezze d'onda: alcuni prendono

vermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen. „ Wied. Ann. XXXIII, pag. 353 e 506-XXXV, pag. 662. Anno 1888. — 3) " Grundzüge einer neuen Theorie der Volum. und Refraktions-Aquivalente. „ Zeitschrift für physikalische Chemie. II, pag. 905. Anno 1888. — Vedere anche l' opera de Ketteler, " Theoretische Optik gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip. „ Braunschweig. Vieweg uud Sohn, 1885.

come misura della dispersione il valore di B semplicemente, altri invece il quoziente di questa quantità per il peso specifico $\frac{B}{d}$: ciò è molto più esatto, come io dimostrai, giacchè i valori di B variano molto colla temperatura (1). La formula del Ketteler avrebbe il vantaggio su quella del Gladstone $\left(\frac{\mu_n - \mu_m}{d}\right)$ di non contenere d, ossia di essere indipendente dal peso specifico della sostanza, quantità a dire il vero che non ha nulla che vedere colla dispersione; sulla costante B avrebbe poi il vantaggio di non dipendere dalla temperatura; infatti le esperienze sin qui eseguite hanno dimostrato che, pur non mantenendosi rigorosamente costante, come la teoria esigerebbe, nondimeno le variazioni che presenta sono assai piccole. Questa espressione è stata esperimentata, oltre che dal Ketteler stesso nei suoi lavori, dal dott. Costa (2) ed ultimamente dal Korten (3).

Rispetto alle formule che si sono usate sin qui per esprimere la rifrazione specifica, il Ketteler fa notare che nessuna soddisfa alla condizione richiesta, a quella cioè di mantenersi costante col variare della temperatura e dello stato fisico dei corpi: ammette che la espressione $\frac{\mu - 1}{d}$ presenta dei vantaggi sull'altra $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d}$: rispetto a quest'ultima fa notare come spesso, perchè si abbia la voluta costanza, bisogna introdurre nel denominatore, invece del numero 2, un altro valore quasi sempre più grande: così egli trovò per la glicerina il valore 2, per una miscela di 1 parte di alcool e di 2 parti di glicerina 3 $^1/_4$, per l'alcool 4, per il solfuro di carbonio 4 $^1/_4$. Il Weegmann dalle esperienze proprie (4), e da

(1) R. Nasini ed O. Bernheimer, " Sulle correlazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici. „ Gazzetta chimica. T. XVI, pag. 59. Anno 1885.

(2) T. Costa, " Sulle relazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature. „ Gazzetta chimica. T. XIX, pag. 478. Anno 1889.

(3) Max Korten, " Uber die spezifische Brechung, Volum-und Refraktions Aequivalente von 7 aus C. H. und O bestehenden Flüssigkeiten nach den Formelen von Beer (Landolt), Lorenz und Ketteler. „ Inaugural-Dissertation. Köln, Drnck von J. P. Bachem. 1890.

(4) R. Weegmann, " Ueber die Molekular Refraktion einiger gebromter

quelle dello Knops (1) dedusse in media il numero 3,5 avendo come valori estremi 3,8 e 2,9; il Korten pure un numero poco differente da 3,5. Il Ketteler in luogo della formula Lorenz-Lorentz propone in generale l'espressione $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+x)d}$ = Cost., dove x è una quantità variabile da gruppo a gruppo di sostanze, ma che può ammettersi in media, secondo la sua opinione, assai più vicina a 3,5 che non a 2. Egli non crede però che una formula con una sola costante sia sufficiente per rappresentare le variazioni degli indici in funzione del peso specifico dei corpi e crede quindi che si debba adottare una espressione con due costanti e precisamente: $\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d)=M=$ cost. o, il che è lo stesso, $(n^2-1)(v-\beta)=M$ cost., dove v sarebbe il volume specifico $\frac{1}{d}$ e β sarebbe una costante che esprimerebbe non il volume apparente, rappresentato da v, ma il volume vero delle sostanze, cioè il volume senza spazi intermolecolari, cosicchè $v-\beta$ sarebbe il volume dell'etere intermolecolare (2): β potrebbe anche definirsi, secondo il Ketteler, come il volume vero della sostanza che si considera o come il suo volume sotto una pressione infinitamente grande. Egli dà molta importanza alla determinazione di questi lavori di β: per ricavarli bisogna prendere in considerazione le determinazioni degli indici di rifrazione e dei pesi specifici di un corpo a due temperature o pressioni differenti: si ha

$$(n^2-1)(v_1-\beta)=M \; ; \; (n_2{}^2-1)(v_2-\beta)=M$$

Aethane und Aetylehne und über den gegenwärtigen Stand der Landolt-Brühlschen Theorie. „ Zeitschrift für physikalische Chemie, t. II, pag. 218 e 257, anno 1888.

(1) C. Knops, " Ueber die Molecular Refraction der Isomeren Fumar-Maleinsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens und ihre Beziehung zur chemischen Constitution dieser Substanzen. „ Inaugurai Dissertation. Bonn, 1887.

(2) " Versteht man unter v das Volumen, welches die ponderable Masse-" neinheit bei ihrer diskreten Anordnung thatsächlich einnimmt, unter β das " Volumen, welches dieselbe bei kontinuierlicher Raumerfüllung einnehmen " würde, also unter $(v-\beta)$ das entsprechende Volumen der intermolekularen " Aethere. „ Ketteler, Zeitschrift für physikalische Chemie, t. II, pag. 909, anno 1888.

da cui

$$\beta = \frac{(n_1^2 - 1)\, v_1 - (n_2^2 - 1)\, v_2}{n_1^2 - n_2^2} \, .$$

Ora abbiamo visto che, secondo il Ketteler,

$$\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + x)}\, v_1 = c$$

e, per un'altra temperatura o pressione, dovremo pure avere

$$\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + x)}\, v_2 = c$$

di qui ricavando il valore di c eliminando x

$$c = \frac{(n_1^2 - 1)\, v_1 - (n_2^2 - 1)\, v_2}{n_1^2 - n_2^2} \, .$$

In altri termini c, il valore corrispondente alla formula Lorenz-Lorentz modificata, sarebbe uguale a β, al volume vero della sostanza: di qui si ricava facilmente poichè

$$\beta = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + x)}\, v$$

$$x = \frac{(n^2 - 1)(v - \beta)}{\beta} - 1 = \frac{M}{\beta} - 1 \, .$$

E qui il Ketteler fa notare come ciò che, secondo la formula del Newton o quella del Gladstone e del Landolt dovrebbe essere costante, a buon diritto può chiamarsi costante di rifrazione, come tale deve chiamarsi il valore M: al contrario l'altra quantità, che pure deve essere costante, cioè β, non ha nulla che vedere colla rifrazione, ma si riferisce invece unicamente al volume: i valori poi che sono dati dalla formula Lorenz-Lorentz stanno più vicini, per il loro significato, a β che non a una costante di rifrazione vera e propria. Del rimanente, che i valori corrispondenti alla formola Lorenz-Lorentz esprimessero il volume vero dei corpi già

era stato mostrato dall' Exner (1) basandosi sulla teoria elettromagnetica della luce.

Queste formule del Ketteler furono sottoposte a prova sperimentale dall' autore stesso e poi dal Weegmann e dal Korten. Il Ketteler trovò che la sua formula per la dispersione dava resultati soddisfacenti pel solfuro di carbonio, quantunque non fosse più sufficiente quando si trattava del passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso; ed il Korten pure ebbe resultati abbastanza buoni, secondo la sua opinione, per i valori $\frac{\mu_\gamma^2-1}{\mu_\alpha^2-1}$ e $\frac{\mu_D^2-1}{\mu_\alpha^2-1}$; in realtà le differenze tra quelli che si riferiscono alla temperatura di 0° e quelli relativi alla temperatura di 45° giungono anche ad 1 unità della terza decimale. Il Weegmann dai lavori propri e da quelli dello Knops, trasse specialmente la conseguenza, come già fu accennato, che nel denominatore della formula Lorenz-Lorentz per avere una maggiore approssimazione bisognerebbe sostituire al numero 2 il numero 3,5: rispetto ai valori β riconobbe che essi sono talmente affetti da piccolissime differenze negli indici di rifrazione, che possono considerarsi esatti soltanto coll' approssimazione di 2 unità nella seconda decimale. Nei lavori dello Knops l' intervallo massimo di temperatura è di circa 12°: in quelli del Weegmann di 25°, ma pel solito non maggiore di 20°. Il Korten, già lo abbiamo detto, esperimentò in limiti assai più estesi di temperatura, fra 0° e 45°, e calcolò oltre tutti gli altri valori che si riferiscono alle formule del Ketteler, anche quelli $M = (n^2 - 1)(v - \beta)$: inoltro dedusse i valori molecolari e poi quelli atomici del carbonio, dell'idrogeno e dell'ossigeno. Anch'egli non si dissimulò che piccole differenze negli indici di rifrazioni, portano con sè enormi differenze nei numeri che rappresentano β e M.

Fra tutte le esperienze sul potere rifrangente che sin qui si conoscono, quelle fatto in limiti più estesi di temperatura credo senza dubbio, fatta astrazione dall'acqua, sieno quelle eseguite dal dott. Bernheimer e da me (2): noi esperimentammo in un inter-

(1) Franz Exner, " Ueber eine neue Methode zur Bestimmung dar Grösse der Moleküle, Monatshefte für Chemie VI, pag. 249, anno 1885.

(1) R. Nasini ed O. Bernheimer, Memoria già citata.

vallo di temperatura quasi sempre superiore ai 60°, ed accumulammo così un materiale che ben si presta alla verifica sperimentale delle formule di dispersione e di rifrazione. Pur troppo sembra che le nostre esperienze siano rimaste completamente ignorate, sebbene larghi sunti siano comparsi su tutti i giornali scientifici esteri: anzi negli Jahresberichte di Fittica (Anno 1885, pag. 313) e nei Beiblätter di Wiedemann (Anno 1885, pag. 326) sono riportati tutti gli indici e i pesi specifici relativi alle diverse temperature. Ho perciò creduto opportuno di calcolare, dalle esperienze fatte dal Bernheimer e da me, i valori di x, di β e di M; i resultati dei calcoli da me fatti si trovano riuniti nelle due tabelle seguenti, le quali non hanno bisogno che di pochissime spiegazioni.

TABELLA I

Nome delle sostanze	Temperatura	Peso specifico	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\beta}$	$\frac{\mu^2_{H\beta}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$	Differenze	$\frac{\mu^2_D-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$	Differenze	$\frac{\mu_{H\beta}-\mu_{H\alpha}}{d}$	Differenze
Dimetilnaftalina $C_{10}H_6(CH_3)_2$	16,4°	1,01808	1,60765	1,61567	1,63722	1,06055	− 0,00029 + 0,00062 + 0,00091	1,01631	− 0,00011 + 0,00030 + 0,00041	0,0291	− 0,00010 + 0,00030 + 0,00040
	27,7°	1,01038	1,60250	1,61052	1,63200	1,06084		1,01642		0,0292	
	77,7°	0,97411	1,57901	1,58656	1,60710	1,05993		1,01001		0,0288	
Bromonaftalina $C_{10}H_7Br$	16,5°	1,48875	1,63114	1,66011	1,68381	1,06312	+ 0,00014 + 0,00050 + 0,00036	1,01721	+ 0,00026 + 0,00021 − 0,00005	0,0219	0,0000 0,0000
	28,1°	1,47496	1,64682	1,55480	1,67840	1,06312		1,01695		0,0219	
	77,6°	1,42572	1,62338	1,60192	1,65462	1,06262		1,01700		0,0219	
Metil-α-naftolo $C_{10}H_7OCH_3$	18,9°	1,09636	1,61474	1,62322	1,64597	1,06335	− 0,00025 + 0,00032 + 0,00057	1,01708	+ 0,00012 + 0,00010 − 0,00002	0,0285	− 0,00020 0,0000 + 0,00020
	34,5°	1,07931	1,60510	1,61341	1,63606	1,06360		1,01696		0,0287	
	77,7°	1,04661	1,56508	1,59316	1,61487	1,06303		1,01698		0,0285	
Alcool cinnamioo $C_6H_5CH{=}CH_2 . CHOH$	24,8°	1,04017	1,57311	1,57990	1,59003	1,04926	− 0,00032 − 0,00340 − 0,00008	1,01452	− 0,00212 + 0,00001 + 0,00273	0,0220	− 0,00150 − 0,00160 − 0.00010
	36,1°	1,03024	1,56767	1,57389	1,59193	1,05258		1,01664		0,0235	
	77,3°	1,00027	1,54939	1,55568	1,57301	1,05266		1,01391		0,0236	
Anetolo $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_5)$	14,9°	0,99162	1,55559	1,56259	1,58112	1,05640	− 0,00049 + 0,00069 + 0,00118 + 0,00138 + 0,00020	1,01537	− 0,00018 + 0,00032 + 0,00050 + 0,00046 − 0,00004	0,0257	− 0.00020 + 0,00020 + 0,0004 + 0,00040 0,0000
	21,6°	0,98556	1,55209	1,55913	1,57770	1,05689		1,01555		0,0259	
	34,4°	0,97595	1,54692	1,55368	1,57180	1,05571		1,01505		0,0255	
	77,3°	0,94041	1,52526	1,53181	1,54921	1,05551		1,01509		0,0255	
Timolo $C_6H_3 . CH_3 . C_3H_7 . CH$	24,4°	0,96895	1,51453	1,51893	1,53012	1,03660	+ 0,00058	1,01032	+ 0,00031	0,0161	+ 0,00020
	77,3°	0,92838	1,49189	1,49600	1,50665	1,03611		1,01001		0,0159	

TABELLA II

Nome delle sostanze	Temperatura	Peso specifico	Indice di rifrazione $\mu_{H\alpha}$	Valori di x	Valori di β	$\frac{M}{(n^2-1)(v-\beta)}$	Differenze nei valori $(n^2-1)(v-\beta)$
Dimotilnaftalina $C_{10}H_6(CH_3)_2$	16,4° 27,7° 77,7°	1,01803 1,01058 0,97411	1,60765 1,60250 1,57901	2,6885	0,29583	1,0877 * 1,0912	— 0,0035
	16,4° 27,7° 77,7°	1,01803 1,01058 0,97411	1,60765 1,60250 1,57901	8,6550	0,24926	1,1615 * 1,1607	+ 0,0008
	16,4° 77,7° 27,7°	1,01803 0,97411 1,01058	1,60765 1,57901 1,60250	3,4554	0,25770	1,1481 1,1475	+ 0,0006
							Diff.ª massima = 0,0738
Bromonaftalina $C_{10}H_7Br$	16,5° 28,1° 77,6°	1,48875 1,47496 1,42572	1,65114 1,64602 1,62338	2,9361	0,03614	1,0971 * 1,0879	+ 0,0092
	16,5° 28,1° 77,6°	1,48875 1,47496 1,42572	1,65114 1,64602 1,62338	4,5054	0,16063	0,8822 * 0,8843	— 0,0021
	16,5° 77,6° 28,1°	1,48875 1,42572 1,47496	1,65114 1,62338 1,64602	5,7059	0,13751	0,9222 0,9239	— 0,0017
							Diff.ª massima = 0,2149
Metil-α-naftolo $C_{10}H_7CCH_3$	13,9° 34,5° 77,7°	1,09636 1,07931 1,04661	1,61474 1,60510 1,58508	5,3919	0,18381	1,1715 * 1,1679	+ 0,0036
	13,9° 34,5° 77,7°	1,09636 1,07931 1,04661	1,61474 1,60510 1,58508	3,4805	0,24111	1,0786 * 1,0804	— 0,0018
	13,9° 77,7° 34,5°	1,09636 1,04661 1,07931	1,61474 1,58508 1,60510	3,9910	0,22221	1,1089 1,1102	— 0,0013
							Diff.ª massima = 0,0929

TABELLA II *(Continuazione)*

Nome delle sostanze	Temperatura	Peso specifico	Indice di rifrazione $\mu_{H\alpha}$	Valori di x	Valori di β	$M = (n^2-1)(v-\beta)$	Differenze nei valori $(n^2-1)(v-\beta)$
Alcool cinnamico	24,8°	1,04017	1,57311	5,8488	0,17037	1,1665 *	+ 0,0049
$C_9H_5CH{=}CH_2 . CH_2OH$	36,1°	1,03024	1,56767				
	77,3°	1,00027	1,54939			1,1616	
	24,8°	1,04017	1,57311			1,0404 *	− 0,0014
	36,1°	1,03024	1,56767	3,0713	0,25588	1,0418	
	77,3°	1,00027	1,54939				
	24,8°	1,04017	1,57311	3,5289	0,23615	1,0695	
	77,3°	1,00027	1,54939				
	36,1°	1,03024	1,56767			1,0706	− 0,0011
							Diff.ª massima = 0,1261
Anetolo	14,9°	0,99132	1,55559	8,4157	0,24458	1,0850	− 0,0016 − 0,0011
$C_6H_4(OCH_3)(C_3H_5)$	21,6°	0,98556	1,55209				
	34,4°	0,97595	1,54692			1,0866	+ 0,0005
	77,3°	0,94041	1,52526			1,0861	
	14,9°	0,99132	1,55559			1,2256 *	
	21,6°	0,98556	1,55209				+ 0,0011
	34,4°	0,97595	1,54692	7,4206	0,14544	1,2247	+ 0,0071 + 0,0082
	77,3°	0,94041	1,52526			1,2176	
	14,9°	0,99132	1,55559			1,0732 *	0,0000
	21,6°	0,98556	1,55209			1,0732	− 0,0018 − 0,0018
	34,4°	0,97595	1,54692	8,2534	0,25293	1,0750	
	77,3°	0,94041	1,52526				
	14,9°	0,99132	1,55559	5,2860	0,18587	1,1684	
	34,4°	0,97595	1,54692				+ 0,0007 + 0,0045
	21,6°	0,98556	1,55209			1,1677	+ 0,0014
	77,3°	0,94041	1,52526			1,1639	
	14,9°	0,99132	1,55559			1,1028	− 0,0012
	34,4°	0,97595	1,54692			1,1040	+ 0,0002
	21,6°	0,98556	1,55209				+ 0,0014
	77,3°	0,94041	1,52526	3,7544	0,23207	1,1026	
	14,9°	0,99132	1,55559	3,7196	[illegible]	1,1006	
	77,3°	0,94041	1,52526				+ 0,0002 − 0,0012
	21,6°	0,98556	1,55209			1,1004	− 0,0014
	34,4°	0,97595	1,54692			1,1018	
							Diff.ª massima = 0,1526

Nella prima tabella sono riuniti i valori della dispersioni sia rispetto alla righe H_α e H_β; sia rispetto alle righe D o H_α: nella colonna Differenze vi sono le differenze tra due numeri consecutivi, col segno + o — secondo che il valore rispetto a una temperatura più alta è superiore o inferiore a quello corrispondente alla temperatura più bassa; i numeri che stanno in mezzo rappresentano naturalmente le differenze relative alle temperature estreme. Ho riportato anche le dispersioni specifiche secondo il Gladstone.

Nell' altra tabella sono i valori di x, di β e di M relativi alla riga $H\alpha$. I valori di x sono dedotti dall'equazione $\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + x)d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{(n_2^2 + x)d_2}$, dove n_1 e n_2 sono gli indici, e d_1 e d_2 sono i pesi specifici relativi alla stessa sostanza, ma a temperature differenti; i valori β sono calcolati mediante la formula

$$\beta = \frac{(n_1^2 - 1)\, v_1 - (n_2^2 - 1)\, v_2}{n_1^2 - n_2^2},$$

dove le n hanno lo stesso significato e $v_1 = \frac{1}{n_2}$, $v_2 = \frac{1}{n_2}$: i valori di M sono dati da $M = (n^2 - 1)(v - \beta)$: quelli segnati con asterisco rappresentano i valori estremi per ogni sostanza. Nell'ultima colonna sono le differenze tra i valori di M: naturalmente si ha lo stesso numero per le temperature che hanno servito a calcolare ciascun valore di β.

È facile il rilevare dalla ispezione delle due tabelle che la dispersione si mantiene abbastanza costante: presso a poco si hanno differenze dello stesso ordine per la formula del Ketteler e per quella del Gladstone, sebbene non si possa disconoscere che quest' ultima dia resultati migliori. Debbo inoltre notare che la bromonaftalina risulta con la formula del Ketteler avere una dispersione assai maggiore che non la dimetilnaftalina, l'alcool cinnamico ecc., mentre la formula del Gladstone porterebbe a una conseguenza perfettamente opposta: ora in realtà la bromonaftalina è a credersi più dispersiva degli altri composti; la lunghezza del suo spettro è assai maggiore. Questo sembrerebbe che parlasse molto in favore della formula del Ketteler, nel senso che essa veramente

rappresenterebbe con più esattezza ciò che fisicamente si intende per dispersione: se poi anche per altre sostanze ciò si verifica, e se per la dispersione colla formula del Ketteler esistano relazioni analoghe a quelle che il Gladstone e recentemente il Barbier e il Roux (1) hanno trovato per la dispersione specifica, è cosa da vedersi: io non me ne sono occupato per non invadere il campo degli altri.

I valori di x, di β e di M, cho dovrebbero esser costanti, non sono tali affatto. Or qui bisogna notare che

$$x = \frac{\frac{n_2^2 - 1}{d_2} n_1^2 - \frac{n_1^2 - 1}{d_1} n_2^2}{\frac{n_1^2 - 1}{d_1} - \frac{n_2^2 - 1}{d_2}} = \frac{(n_2^2 - 1)\, n_1^2\, v_2 - (n_1^2 - 1)\, n_2^2\, v_1}{(n_1^2 - 1)\, v_1 - (n_2^2 - 1)\, v_2}$$

e

$$\beta = \frac{(n_1^2 - 1)\, v_1 - (n_2^2 - 1)\, v_2}{n_1^2 - n_2^2}.$$

I valori $\frac{n^2 - 1}{d}$ o $(n^2 - 1)\, v$ non si mantengono certamente costanti col variare della temperatura, ma però non variano molto; tanto è vero, come è noto, che per molto tempo si adottò questa espressione per rappresentare il potere rifrangente specifico (formula di Newton): quindi per ciò che riguarda x, quando specialmente si tratti di piccoli intervalli di temperatura, i due termini del denominatore sono vicini assai fra di loro ed un piccolo errore porta differenze enormi nel numero finale: quanto al numeratore poi avviene lo stesso, giacchè sebbene le espressioni $\frac{n^2 - 1}{d}$ vengano moltiplicate per numeri fra di loro assai più differenti (i quadrati degli indici) pure, poichè la quantità pih piccola ($\frac{n^2 - 1}{d}$ relativa alla temperatura più elevata) viene moltiplicata per la quantità più grando (n^2 relativa alla temperatura più bassa) così

(1) Barbier et Roux, " Recherches sur la dispersion dans les composés organiques. „ Bulletin de la Société chimique de Paris. (Diverse Memorie pubblicate nell'anno 1890).

avvengono delle compensazioni e spesso i due termini della differenza sono vicinissimi l' uno all' altro: basti il dire che talora il denominatore è espresso da un numero che ha cifra significativa solo nella quarta decimale: il che vuol dire che questa cifra è perfettamente incerta, giacchè appena si può contare sulla 3ª cifra decimale dei valori $\frac{n^2 - 1}{d}$: anzi ammettesi che possa commettersi un errore di tre o quattro unità nella 3ª decimale, essendo gli indici e i pesi specifici esatti sino alla quarta. Le stesse considerazioni sono a farsi pei valori di β.

Ed è facile il vedere che realmente i valori di x e di β dedotti da esperienze relative a temperature assai lontane tra di loro, sono relativamente concordanti, mentre quelli dedotti da temperature molto vicine sono assai diversi. Si potrebbe forse dire che le esperienze eseguite dal Bernheimer e da me non sono sufficientemente esatte; ma questo non è probabile; primieramente perchè ci impiegammo tutta la cura, in secondo luogo poi perchè altri esperimentatori valentissimi, come il Brühl, esperimentando sopra alcune delle sostanze da noi esaminate (1) hanno trovato esattamente gli stessi numeri: aggiungasi di più che nelle esperienze del Korten, che debbonsi ritenere esattissime come quelle che furono eseguite sotto la direzione del prof. Ketteler, nei valori della dispersione si notano differenze piuttosto maggiori che minori di quelle che trovate da noi, sebbene il Korten abbia esperimentato in limiti meno estesi di temperatura e sopra sostanze incomparabilmente meno dispersive. Del rimanente è noto che gli indici di rifrazione determinati alla stessa temperatura da diversi abili esperimentatori e sopra le stesse sostanze riconosciute pure, possono differire tra loro di parecchie unità nella 4ª decimale; anzi il Landolt (2) ammise come possibile una differenza massima di 3 unità nella 3ª decimale; e che ciò realmente avvenga, lo dimostra il confronto tra i numeri del Landolt e Brühl da una parte, del Brühl, Kanonnikoff e Knops, del Landolt, Brühl e Korten dall'altra. Una differenza poi di alcune unità della 4ª decimale nei pesi spe-

(1) Brühl-Liebig's Annalen CCXXXV, pag. 38. Anno 1886.

(2) Pogg. Ann. CXXIII, pag. 601, anno 1864. Vedere ancora il lavoro del Brühl-Liebig's Annalen CC, pag. 139, anno 1880.

cifici non è da ritenersi come eccessivamente grande. Certo è che si potrebbe raggiungere un assai maggiore esattezza e, per uno stesso campione, si potrebbero avere gli indici esatti sino alla 6ª decimale e i pesi specifici sino alla 5ª; ma quando si tratti di campioni diversi della stessa sostanza, non vi è per ora nessun dato si fatto che contraddica a ciò che dal Landolt fu affermato. In queste condizioni mi sembra che dal lato chimico sia impossibile qualsiasi verifica delle formule del Ketteler, almeno per ciò che riguarda i valori di x, β e M: nè con ciò voglio dire che queste formule non possano essere in sè esattissime e prestarsi meglio di tutte le altre ogni volta che si tratti di un determinato campione di una sostanza.

Veramente il Ketteler dice che i valori di β è preferibile di calcolarli rispetto a un raggio di lunghezza d'onda infinita, per esempio rispetto alla costante A della formula di Cauchy, anzichè rispetto ad un raggio determinato dello spettro sia pure di lunghezza d'onda assai grande (1): questo calcolo io ho fatto per la bromonaftalina, ma i risultati non sono migliori di quelli relativi alla riga Hα: abbiamo infatti

temperatura	valori di A
16,5^0	1,6108
28,1^0	1,6060
77,6^0	1,5846

I valori di β sarebbero: tra 16,5^0 e 28,1^0 $\beta = 0,03226$; tra 28,1^0 e 77,6^0 $\beta = 0.15966$, tra 16,5^0 e 77,6^0 $\beta = 0,13620$. Anche su questo punto debbo notare, senza entrare in nessuna questione teorica sul significato fisico della costante A o di costanti analoghe, che tali valori non possono essere esatti perchè le esperienze sino a qui sono state fatte sempre per una porzione troppo piccola dello spettro (2). S'intende che io parlo sempre in riguardo alle applicazioni alla chimica.

(1) Ketteler, " Grundzüge „ ecc. Zeitschrift für physikalische Chemie T, II, pag. 914, anno 1888.

(2) R. Nasini, " Sulle costanti di rifrazione. „ Atti della R. Accademia dei Lincei, serie 3ª, vol. XIX, anno 1884. Brühl, " Experimentelle Prüfung der älteren und neueren Dispersionsformeln. „ Liebig's Annalen CCXXXVI, pag. 233, anno 1886.

In conclusione io credo che sarebbe assai prematura l'applicazione alla chimica ottica delle formule del prof. Ktteler, ove specialmente ci si voglia servire del grande materiale che sin quì si è accumnlato: si troverebbero per i valori molecolari e atomici delle differenze fortissime, delle coincidenze sorprendenti, delle regolarità e anomalie che potrebbero con tutta facilità prestarsi a edificare nuove teorie, mentre in realtà non avrebbero altro fondamento che nella insufficiente esattezza relativa dei dati sperimentali. A persuadersi di questo, basta il considerarsi quali enormi differenze nei valori atomici di β pel carbonio e l'idrogeno si hanno secondo che essi deduconsi dalle esperienze del Weegmann o da quelle del Korten (1). L'applicazione delle formule del Ketteler si potrebbe tentare solo quando si fosse eseguito un serio lavoro sperimentale " per vedere realmente quale differenza presentano, quanto agli indici di rifrazione, due sostanze, due specie chimiche identiche quanto a composizione e costituzione, ottenute con preparazioni e anche con metodi diversi, quando tutti i mezzi di analisi di cui possiamo disporre e di cui disponiamo ordinariamente in chimica (analisi elementare, densità di vapore con metodi rigorosi ecc.) non sieno giunti a svelare alcuna diversità tra di loro " (2). Per adesso mi sembra che i valori di β e di M e quelli pure di x, rigorosamente parlando, non abbiano valore che per quel determinato campione che si è studiato.

Prima di finire mi credo in dovere di insistere che io non ho inteso di fare con questa pubblicazione la più piccola critica alla bellissima teoria e alle deduzioni del prof. Ketteler, nè di sollevare il menomo dubbio sull'importanza che possono avere le sue formule per istudiare le variazioni degli indici di rifrazione e dei pesi specifici dei corpi in funzione del loro stato fisico e della temperatura: ho voluto solo mostrare che esse non possono applicarsi alla chimica ottica, perchè il materiale che possediamo e quello che possiamo procurarci, non ha e forse non può avere la sufficiente esattezza.

Roma. Dicembre 1890.

(1) Korten, " Inaugural Dissertation, " pag. 4.

(2) R. Nasini ed O. Bernheimer, Sulle relazioni esistenti " ecc., pag. 14.

Il rhum e le sue falsificazioni;
Ricerche di A. SCALA.

(*Giunta il 1 dicembre 1890*).

Il rhum è un liquore naturale, importato in Europa dalle Antille, dalle Indie, dal Madagascar e da tutti i paesi ove si coltiva la canna da zucchero. Le qualità fini si preparano colle melasse, provenienti dalle fabbriche di zucchero, e le qualità inferiori colle schiume, che si ottengono nella cottura degli sciroppi. Il rhum delle schiume, conosciuto col nome di rhum dei neri, è consumato, per lo più, dagli indigeni, e possiede un odore speciale ed un sapore acido e bruciante. Questo rhum però mescolato con altre sostanze e tagliato con rhum di melassa, viene fino in Europa e non può esser distinto se non da un esperto saggiatore. Ordinariamente nella preparazione del rhum si mescolano melasse, schiume ed acque di lavaggio contenenti zucchero e detriti di canna, per ottenere un rhum a tipo unico. Le schiume e le acque di lavaggio, prima di essere sottoposte alla fermentazione, si neutralizzano con latte di calce, riscaldandole fino all' ebollizione e decantando il liquido chiaro che si fa scorrere nei tini. Quivi si mescola colla melassa in proporzione tale che il miscuglio abbia una densità non superiore ad 1,050-1,054, perchè una densità maggiore ritarderebbe la fermentazione ed il liquido si acidificherebbe. Si lascia fermentare, curando che la temperatura non salga al disopra di 36^0, per impedire fermentazioni anormali; e quando la fermentazione è finita, che ordinariamente non va oltre i tre giorni, il vino si distilla in apparecchi muniti di due rettificatori, uno dei quali è riempito con vino a cui è stato aggiunto del sale comune e del succo di canna di recente estrazione; l'altro è riempito con acqua pura, eguale in quantità al vino contenuto nel primo rettificatore. Il rhum che distilla si raccoglie in botti, dopo averlo filtrato attraverso il carbone di legno contenuto in un paniere messo immediatamente sopra l'apertura della botte. Si ottiene così un prodotto limpido come acqua di un aroma squisito e che stando nei vasi di legno si colora in giallo oro fino al bruno rosso. Qualche volta al liquido in fermentazione si aggiungono, per aromatizzarlo, piante speciali, per esèmpio, nel Madagascar un trifoglio, altrove un'acacia od una cannella.

Il rhum, così preparato, non possiede tutte le proprietà che

tanto lo distinguono e lo fanno stimare: è necessario perciò che soggiorni lungamente nelle botti per acquistare finezza ed unità nell'aroma. L'invecchiamento si fa subire al rhum nei climi settentrionali d'Europa, ove l'evaporazione dell'alcool essendo più limitata che nei climi tropicali, si possono evitare perdite considerevoli.

In commercio si distinguono varie specie di rhum, a seconda della provenienza.

Le principali sono:

Il *rhum Giamaica*, proveniente dalle Antille; il migliore delle colonie americane.

Il *rhum Demarara* o *Avana*, proveniente dalle Antille, ma di qualità inferiore.

Il *rhum delle Antille*, proveniente da san Vincenzo, Trinità e san Cristoforo.

Il *rhum san Tommaso*, proveniente dalle isole di san Tommaso e di santa Croce, in genere dall'America del Sud.

Il *rhum Brasiliano*, poco stimato per la fabbricazione cattiva.

Il *rhum Indiano*, proveniente dalle Indie e dalle isole della Sonda e del Madagascar; viene in commercio in piccola quantità.

Il *rhum Martinica*, proveniente dall'isola omonima.

La produzione del rhum è calcolata approssimativamente a 60,000 ettolitri all'anno, la maggior parte dei quali sono consumati in America, in Inghilterra e nei paesi settentrionali d'Europa.

La composizione del rhum è poco conosciuta perchè poco studiata; si può dire però che esso contenga: etere acetico, etere butirrico, etere formico ed i rispettivi acidi liberi; inoltre acidi grassi ed eteri non ancora ben determinati; alcool; materie estrattive; ceneri; basi organiche, ecc.

In tutte le analisi di rhum eseguite fino ad ora, pochi sono stati i componenti determinati, sia perchè non si possedevano metodi analitici speciali, sia perchè dette analisi avevano uno scopo esclusivamente pratico. Perciò tali determinazioni furono limitate all'alcool, al peso specifico, all'estratto, alle ceneri, all'acidità, alle sostanze riducenti, ed, in qualche caso, alle materie coloranti, al furfurol ed alle basi organiche.

Nella seguente tabella sono riportate varie analisi di rhum naturali e qualcuna di rhum tagliato o completamente artificiale e da esse potrà vedersi quale giovamento ne abbia avuta la pratica, intesa alla ricerca delle falsificazioni.

Qualità e provenienza	Peso specifico	Alcool 0/0 in Vol.	Alcool 0/0 in Peso	Estratto	Ceneri	Acidità calcolata in acido acetico	Zucchero invertito	Furfurolo mg. 0/0	Basi organiche	Reazione di Amthor per la caramella: Precipitato	Reazione di Amthor per la caramella: Liquido	Il precipitato trattato con fenilidrazina	Analizzatore
Rhum Giamaica													
Dogana di Londra	0, 885	61. 38	53, 20	0, 668	0, 023	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	Bekurts
„ Glasgow	0, 875	61, 38	53, 20	4, 880	0, 89	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Bremen	0, 875	74, 07	66, 83	0, 568	0, 031	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
direttamente	0, 910	51, 38	43, 47	2, 047	0, 098	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Bremen	. .	61, 38	53, 20	0. 031	0, 025	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
„	0, 870	51, 33	43, 47	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Braunschweig	0, 875	61, 38	53, 20	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
„	0, 875	61, 38	53, 20	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Rhum artificiale	. .	38, 94	32, 50	0, 460	0, 033	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
„	. .	58, 86	52, 20	0, 926	0, 021	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Berlino	0, 8868	66, 03	58, 27	0, 7092	0, 0135	. .	131, 4	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	Richter
Demarara	0, 8861	65, 79	57, 24	0, 6710	0, 0722	. .	159, 8	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Berlino	0, 8788	68, 54	60, 38	0, 5105	0, 0864	. .	77, 00	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Rhum tagliato	0, 9267	50, 45	42, 52	0, 4301	0, 0151	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
Rhum naturale	. .	50, 60	. .	0, 330	. .	0, 102	. .	2, 0	. .	. . . .	. . .	. . . .	Recques
„ artificiale	. .	49, 30	. .	0, 160	. .	0, 005	. .	traccie	. .	. . . .	. . .	. . . .	„
„ naturale	0, 9378	51, 40	43, 05	1, 260	0, 059	. .	. .	. .	. .	. . . .	. . .	. . . .	König
„ delle melasse	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	13, 05	. . . .	. . .	. . . .	Lindet
„ Guadelupa	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	10, 79	. . . .	. . .	. . . .	„
„ Martinica	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	22, 52	. . . .	. . .	. . . .	„
				in 100 g	in 100 g	in 100 g	in 100 g						
Giamaica 1	0, 8735	77, 00	. .	0, 680	0, 007	0, 089	0, 368	. .	. .	Pre. pic. scuro	forte color.	Pre. scuro ab.	Fresenius
„ 2	0, 8735	76, 58	. .	0, 611	0, 006	0, 093	0, 324	. .	. .	Prec. abbond.	forte oolor.	„	„
„ 3	0, 8811	73, 28	. .	0, 339	0, 007	0, 139	0, 144	. .	. .	„ „	„	„	„
„ 4 con $^{1}/_{6}$ spirito	0, 8745	75, 83	. .	0, 495	0, 005	0. 089	0, 257	. .	. .	Picc. precip.	Picc. color.	Picc. prec.	„

Imitazioni del rhum.

Da che la barbabietola è stata tanto fortunatamente coltivata in Europa, la preparazione dello zucchero, per mezzo della canna, è andata sempre diminuendo, e con essa è andata diminuendo anche la produzione del rhum. Perciò questo liquore è divenuto l'oggetto di molte sofisticazioni e falsificazioni, sia diluendolo con alcool in proporzioni varie, sia sostituendolo completamente con miscugli, che del rhum non hanno altro che l' apparenza ed il nome.

Per la diluizione dei rhum naturali si adopera alcool di barbabietole, perchè contiene dell' etere butirrico, ed è perciò più aromatico dell' alcool di patate. In commercio si conoscono varii miscugli contenenti una parte di rhum molto vecchio e rispettivamente una, due, tre, ecc., parti di spirito.

Questi miscugli si distillano per dare all'aroma finezza ed unità, poi al distillato si aggiunge caramella, estratto di legno di quercia o di catecù, garofani, raspature di cuojo tannato, ecc., le quali sostanze comunicano al rhum quel sapore di vecchio che può acquistare soltanto col lungo soggiorno nelle botti. Contuttociò l'invecchiamento è necessario per queste imitazioni più che per i rhum naturali e siccome il soggiorno lungo nelle botti porta con sè perdite considerevoli, si è pensato di riscaldarle da 80° ad 85° in caldaie o cilindri a doppia parete, nei quali i vapori alcoolici, che si svolgono, ricadono continuamente, condensati in una specie di refrigerante. Così si riesce in breve tempo a dare a questi rhum le qualità che avrebbero acquistato dopo molti anni. Un inconveniente si ha in questo procedimento, ed è che l' aroma si indebolisce molto, sia per volatilizzazione, sia per saponificazione degli eteri ed è necessario perciò aggiungere dell'essenza di rhum in proporzioni variabili a seconda del gusto che si vuol dare al rhum.

L'altra imitazione consiste nel mescolare all' alcool diluito l'essenza cosidetta di rhum, e nel mettere questo miscuglio in commercio senz' altre manipolazioni od aggiunte. L' essenza perciò dovrebbe avere la proprietà di dare a questi prodotti artificiali non solo tutti i principii esistenti in quelli naturali, ma anche le qualità acquistate. Perciò si sono proposte un gran numero di

ricette, le quali, se non raggiungono l' identità dell' aroma e del bouquet dei rhum naturali, li imitano così bene che il volgo dei consumatori ne rimane ingannato.

La preparazione di queste essenze si fa in due modi o per distillazione dell' alcool ed acido acetico in presenza di miscugli ossidanti, o per semplice mescolanza di eteri e di estratti varii, con alcool.

Riporto alcune ricette per la preparazione di queste essenze:

	N. 1.	N. 2.	N. 3.
Pirolusite	grammi 350	grammi 4,50	grammi 750
Alcool rettificato 90 per cento	litri 2,5	litri 2,5	litri 1,5
Acido acetico	grammi 200	grammi 300	. . . .
Catecù	. . . .	. . . .	grammi 30
Acido solforico	grammi 300	grammi 400	„ 200
Sciroppo di zucchero	. . . .	. . . .	litri 1,5
	Per distillazione.	Per distillazione.	Per macer. e distill.

	N. 4.	N. 5.
Etere acetico	grammi 20	grammi 200
„ nitrico	. . . .	„ 70
„ butirrico	» 150	. . . .
Catrame di betulla	. . . .	„ 10
Fuliggine	. . . .	„ 200
Catecù	. . . .	„ 30
Essenza di viole	„ 20	. . . .
„ di vainiglia	„ 20	. . . .
Caramella	. . . .	„ 1500
Spirito 60-70 per cento	„ 900	litri 100
Noce di galla	. . . .	grammi 1000
	Per semplice mescolanza.	Per macerazione e filtrazione.

Le prime tre essenze mancano ancora della parte aromatica, costituita dagli eteri formico, butirrico, etilpelargonico; dalle tinture di the, di vainiglia; dal metilal, ecc., i quali completano l'aroma e lo rendono omogeneo e gradito.

Per la preparazione del rhum artificiale si deve prima diluire l'alcool fino a 65 o 70 per cento, metterlo a contatto per qualche mese con segatura di legno di quercia, mescolarlo poi con una delle essenze segnate coi numeri 1, 2 e 3 ed aggiungere finalmente goccia a goccia le tinture alcooliche degli eteri e di altre sostanze aromatiche fino a che si sia raggiunto il gusto voluto.

Ecco alcune preparazioni:

Alcool misto con essenza N. 1, litri		120
Tintura di vainiglia . .	grammi	50
„ di etere butirrico	„	50
„ di cannella	„	10

Alcool misto con essenza N. 2, litri		120
Tintura di etere butirrico	grammi.	40
„ di catecù	„	20

Alcool misto con essenza N. 3, litri		120.
Acqua.	grammi	20.

Le essenze N. 4 e N. 5 si mescolano all' alcool allungato direttamente.

Altre ricette sono state suggerite, per la preparazione del rhum di varia provenienza, è necessario però, per avere dei prodotti più omogenei, di distillare queste mescolanze e poi colorire con caramella il distillato ed aggiungere le sostanze estrattive.

Ecco le ricette più accreditate.

Spirito 70 per cento	litri	100
Acqua	„	10
Etere acetico . . .	grammi	8
„ formico . .	„	40
„ amilvalerianico	„	10
„ butirrico . .	„	80
Acido butirrico . .	„	20

Rhum Giamaica.

Spirito a 90 per cento	litri	60
Acqua	„	40
Etere butirrico (dal burro)	gm	1000
„ etilbutirrico . .	„	400
„ acetico	„	200
Tintura di vainiglia . .	„	20
Caramella q. b.		

Rhum Giamaica—Per distill.

Spirito 90 per cento .	litri	3000
Acqua di fiori d'arancio	grammi	400
Etere butirrico . . .	„	500
„ butirrico (dal burro)	„	300
„ acetico.	„	500
Essenza di limone . .	„	120
„ di cannella .	„	120
Balsamo del Perù . .	„	60
Olio di catrame di betulla	„	4

Rhum Cubo—Per dist.

Etere butirrico. . . .	grammi	10
„ nitrico	„	10
acetico	„	10
Spirito a 90 per cento .	litri	60
Tintura di limone. . .	grammi	60
„ di cannella . .	„	60
Balsamo del Perù. . .	„	40

Intanto arbitrio e in tanta libertà nel proporzionare i componenti delle essenze, ed anche le essenze stesse nella preparazione dei rhum, non è facile trovare una via che conduca al riconoscimento delle falsificazioni. L'esame qualitativo può dare indicazioni preziose, ma non può dare mai la sicurezza necessaria in questo genere di ricerche, perchè il trovare qualche volta nei rhum artificiali alcune delle sostanze contenute nei rhum naturali, non può autorizzare a dichiararli veri. Le determinazioni quantitative, eseguite fino ad ora, non hanno dato nessun risultato pratico, perchè ora sono discordi tra i rhum naturali, ora concordi cogli artificiali. A me sembra, del resto, che le determinazioni prese per base fino ad ora, non raggiungano l' intento prefisso, perchè non è presumibile che la quantità dell'estratto e delle ceneri, per esempio, sia sempre costante, dipendendo esclusivamente dalla mano che versa la caramella ed anche dalla qualità della caramella stessa.

Prima di entrare nello studio del rhum, ho creduto interessante esaminare accuratamente le essenze che si vendono in Roma e che formano la materia prima per la preparazione dei rhum extemporanei. Comperai perciò cinque essenze dai principali droghieri e le sottoposi ad un esame qualitativo accuratissimo, distillandole in apparecchio a tre bolle e frazionando il distillato. Ebbi cura di raccogliere, verso la fine, una certa quantità del liquido acquoso per ricercarvi quelle sostanze che, avendo un punto di ebollizione elevato, passano col vapor d' acqua. Poi furono esaminate separatamente le diverse porzioni consistenti: la prima in prodotti che bollono sotto 70°, la seconda in prodotti che bollono tra 70° e 85°, la terza tra 85° e 100°, la quarta a 100°. La distillazione frazionata sarebbe stata uno dei mezzi più acconci per riconoscere i componenti delle varie frazioni, ma la quantità di liquidi, di cui disponevo, non mi permisero l' adozione di questo metodo, e mi sono dovuto limitare alle reazioni chimiche. Ho saponificato perciò la prima porzione, in gran parte composta di eteri, con potassa in un refrigerante a ricadere, ho scacciato l' alcool per evaporazione, ho neutralizzato la potassa in eccesso con acido cloridrico, ed in questo liquido ho ricercato l'acido formico e l'acido acetico; il primo, scaldando una porzione del liquido, in un tubo da saggio con nitrato d'argento ammoniacale ed osser-

vando la riduzione; il secondo, scaldando una porzione del liquido con alcool ed acido solforico concentrato per ottenere l' odore caratteristico dell'etere acetico. L'acido butirrico riusciva un poco più difficile a riconoscersi: decomposi il miscuglio dei sali con acido solforico e distillai in presenza di acqua. Neutralizzai il distillato con carbonato di barite, filtrai, svaporai fino a secchezza ed il residuo lo spossai con alcool a 90 per cento, il quale scioglie tutto il butirrato, l'acetato ed anche il propionato di barite. Svaporai l'alcool ed il residuo lo trattai con acido solforico riscaldandolo un poco a bagno maria. Dall' odore tanto caratteristico si decideva sulla presenza dell' acido butirrico. La porzione che passava fra 70° e 85° fu riconosciuta per alcool e l'ultima porzione acquosa conteneva essenza di cannella che galleggiava in gocciole, bastantemente grosse alle superficie. Che vi fossero altre essenze non potrei dirlo con sicurezza, perchè non si possiedono mezzi per riconoscerle e differenziarle, tanto più quando vi entrino in quantità molto piccole. La sostanza estrattiva rimasta nel pallone era costituita in gran parte da caramella, sostanze tanniche e sali minerali. Le essenze di rhum da me esaminate contenevano perciò:

Etere acetico	Alcool	Sostanze tanniche
„ formico	Acqua	Caramella
„ butirrico	Essenza di cannella	Ceneri

Con questa composizione sommaria non si chiariva la questione dello falsificazioni e si arrivava a sapere soltanto che nelle essenze vi sono, presso a poco, le stesse sostanze contenute nei rhum naturali. Era necessario vedere la composizione quantitativa ed esaminare se tra i principali componenti esistessero dei rapporti diversi da quelli che si hanno, per le stesse sostanze, nei rhum naturali.

Metodo analitico.

Cento cc. di essenza si distillavano in un apparecchio a tre bolle congiunto con un refrigerante della lunghezza di metri 1,10, fino a due terzi. Il distillato, che reagiva acido, si neutralizzava accuratamente con potassa, si riportava al volume di cento con acqua distillata, sempre operando alla temperatura di 15° C, e su

di esso si determinavano gli eteri. Allen aveva proposto, per determinare la quantità di etere acetico contenuto nell'etere acetico del commercio, di adoperare una soluzione alcoolica titolata di potassa, saponificare gli eteri a bagno maria per tre ore, determinare con acido solforico titolato la quantità di potassa rimasta inalterata e con semplice calcolo dedurre la quantità di etere. Questo metodo a me è sembrato difettoso, prima per la difficoltà di preparare la soluzione alcoolica titolata di potassa, secondo perchè questa soluzione si altera facilmente, terzo perchè il riscaldamento tanto prolungato può produrre un errore per parte dell' alcool, il quale si ossida in presenza di potassa. Del resto la saponificazione degli eteri avviene con più celerità di quella prevista da Allen. Perciò ho creduto modificare il metodo semplificandolo e rendendolo più esatto in questo modo: si pesa o si misura esattamente l'etere od il miscuglio in cui si voglia determinare l' etere, si diluisce con alcool distillato previamente su potassa, e gli si aggiunge una quantità eccedente di potassa *normale*. Si scalda a bagno maria in un refrigerante a ricadere per mezz'ora, poi si determina la potassa indecomposta con acido cloridrico *normale* servendosi della fenolftaleina come indicatore. Le prove eseguite cogli eteri acetico e butirrico purissimo hanno dato risultati eccellenti come apparisce dalla seguente tabella.

Eteri	Quantità		Differenza per cento
	pesata	trovata	
acetico	0, 1821	0, 1760	— 3, 33
id.	0, 2438	0, 2464	+ 1, 07
id.	0, 3661	0, 3696	+ 0, 96
id.	0, 2566	0, 2559	— 0, 28
Butirrico	0, 1856	0, 1856	. . .
id.	0, 2670	0, 2668	— 0, 07
id.	0, 2369	0, 2360	— 0, 36

Nelle essenze di rhum ho determinato gli eteri aggiungendo a 2 cc. del distillato neutro 5 cc. di potassa normale, riscaldando e neutralizzando l' eccesso di potassa come dianzi è stato detto. La differenza rappresentante la quantità di eteri si riferiva a 100 cc. e questa cifra serviva nei calcoli successivi.

Etere formico. 50 cc. di essenza furono neutralizzati con potassa e furono distillati. Del distillato si presero 8 o 10 cc., si saponicarono con potassa in eccesso in un apparecchio a ricadere e si versarono poi accuratamente in un bicchiere a precipitato, neutralizzando con acido acetico la potassa eccedente. Si aggiunse cloruro mercurico in eccesso e si scaldò a bagno maria per due ore, finchè, cioè, fosse completa la riduzione del sublimato in calomelano per opera del formiato. Senza far freddare il liquido, si filtrò e si raccolse il calomelano su di un filtro pesato, si lavò con acqua distillata (1) finchè non passava esente di cloruro mercurico, si seccò alla stufa a 100^0 e si pesò. Dalla quantità di calomelano si deduceva la quantità di acido formico e da questo l'etere etilico corrispondente. Nella mia nota sulla determinazione dell'acido formico in presenza di acido acetico e butirrico, consideravo soltanto il caso di liquidi acquosi contenenti un formiato solubile, senza contare l'influenza che potevano esercitare, in determinazioni speciali, l'alcool e l'essenza di cannella. Ho fatto alcune esperienze adoperando come solvente del formiato invece di acqua, alcool diluito contenente essenza di cannella. Qualche volta si aggiungeva anche zucchero bruciato e si distillava il miscuglio con aggiunta di potassa.

(1) In una mia pubblicazione " Sulla determinazione dell' acido formico in presenza di acido acetico e butirrico " prescriveva di lavare con acqua a 50° C. Mi sono convinto che è meglio lavare con acqua fredda per evitare perdite, perchè il calomelano si scioglie in acqua calda in quantità tale da intorbidare il liquido limpido quando si tratti con nitrato d'argento.

Ecco i risultati delle esperienze:

Solvente dell'acido formico	Quantità		Differenza
	pesata	trovata	%
Alcool ed acqua.	0, 1023	0, 1007	— 1, 56
Alcool, acqua ed essenza di cannella distillati insieme a potassa	0, 0890	0, 0912	+ 2, 47
id. id. id. id. id. id.	0, 0824	0, 0836	+ 1, 45
id. id. id. id. id. id.	0, 0402	0, 0417	+ 3, 72
id. id. id. id. id. id.	0, 0462	0, 0471	+ 1, 01
Alcool, acqua e molta essenza di cannella	0, 0471	0, 0492	+ 4, 45
id. id. e poca id	0, 0931	0, 0948	— 1, 82

L' essenza di cannella, come apparisce dai numeri su esposti, ha un' azione riducente sul sublimato. Per gli effetti analitici vediamo che essa non è poi di grave ostacolo, prima perchè le eccedenze percentuali oscillano nei limiti d' errore possibili, poi perchè le condizioni dell'esperienza erano molto esagerate. Difatti non è possibile trovare in un' essenza di rhum una quantità di essenza di cannella che eguagli la quinta parte di quella da me aggiunta, e perciò si può credere che nelle determinazioni di acido formico, la piccola eccedenza vada a compensare gli errori di metodo, per i quali i numeri trovati sono sempre inferiori ai veri. Si deve notare però che questi risultati sono legati esclusivamente al metodo operativo sopra esposto, anzi alla pratica di filtrare il liquido, da cui si è separato il calomelano, mentre è ancora caldo, poichè freddandosi lascia depositare lentamente una polvere bianca che non è calomelano e che può produrre degli errori molto grandi. In una esperienza si ebbe una eccedenza su 100 di 9,86 unità.

L'etere acetico e l'etere butirrico si calcolavano per differenza, poichè non esistono mezzi per determinare direttamente i loro acidi. Si calcolava cioè quanta potassa corrispondeva all' acido formico, si detraeva da quella impiegata per la determinazione degli eteri e la rimanente serviva per calcolare l' etere acetico e l'etere butirrico sotto forma di etere acetico.

Alcool. L' alcool fu determinato distillando 100 cc. di essenza dopo avervi aggiunta una sufficiente quantità di potassa per de-

comporre gli eteri liberi. Il distillato fu riportato al volume di 100 cc. con acqua distillata ai 15° C. e si determinò la densità per mezzo di un picnometro. Le tavole di Hehner davano la quantità di alcool per cento corrispondente alla densità.

Estratto e ceneri. L' estratto e le ceneri furono determinati nei modi ordinari, svaporando 25 cc. di essenza in una capsulina di platino a bagno maria essiccando in una stufa di 105° per tre ore. L' estratto, dopo pesato, si inceneriva tenendo la capsulina direttamente su di una lampada Bunsen, fino a che non era scomparso tutto il carbone. Si pesava e dalla differenza si aveva la quantità delle ceneri.

Essenza di cannella. Per l'essenza di cannella non esiste ancora una reazione che possa farne scoprire piccole quantità. Si sapeva già che, trattata con acido solforico concentrato, si colorava in rosso violetto, somigliante al colore prodotto dal furfurol ed acido solforico. Mi venne il sospetto che l' essenza di cannella potesse dare anche la reazione di Schiff come il furfurol. Sciolsi perciò 0,02 cc. di essenza in alcool ed allungai con acqua ad un litro. Di questa soluzione presi 2 cc. in un tubicino da saggio e vi aggiunsi 10 goccie di una soluzione di anilina commerciale (10 grammi in 300 di acqua) e 5 goccie di acido cloridrico concentrato. Si ebbe una colorazione giallo canario visibilissima che diveniva più intensa dopo qualche ora. Allora presi 100 cc. della soluzione di essenza di cannella, la allungai ad un litro e su di essa sperimentai la reazione. Ebbi parimenti una colorazione giallo canario debole. Dimodochè questa reazione è sensibile, per l' essenza di cannella, fino ad una quantità di 0,002 cc. per litro, ovvero può scoprirne una parte in 500,000 parti. La colorazione che si ha trattando l'essenza, oppure una soluzione, con acido solforico concentrato, e molto meno sensibile, e ne scopre appena una parte in 50,000 parti del solvente. La reazione di Schiff può essere applicata molto opportunamente nei rhum per la ricerca dell'essenza di cannella, con questo inconveniente però che essa può confondersi col furfurol, il quale esiste sempre nel rhum naturale. Perciò non deve ritenersi come reazione di un valore assoluto, ma di sussidio.

Ecco i risultati ottenuti dalle analisi delle cinque essenze di rhum :

Num. d' ordine	Etere form. Voi %	Eteri acetico e butirrico calcolati in etere acetico Vol. %	Alcool %		Estratto in 100 c. c.	Ceneri in 100 c. c.	Materia colorante	Aroma	Rapporto tra l'etere formico e gli eteri acetico e butirrico
			Voi.	Peso					
1	0, 46	9, 11	68, 76	61, 13	1, 9842	5, 0238	caramella	Ess. cannella	1 : 19, 80
2	0, 95	6, 11	73, 40	63, 45	3, 1786	0, 0635	id.	id.	1 : 6, 43
3	0, 77	8, 93	59, 34	51, 50	2, 5336	0, 0425	id.	id.	1 : 11, 59
4	0, 76	13, 02	49, 91	42, 38	7, 9355	0, 1501	Id.	id.	1 : 17, 13
5	1, 36	26, 90	44, 50	. .	. .	. .	id.	id.	1 : 19, 77

La composizione di queste essenze, come si vede, non varia per qualità, ma solo per quantità e si può supporre che abbiano tutte origine comune e siano state poi allungate, meno una, con diversa quantità di alcool, per venderle a prezzi minori sotto il nome di prima, seconda e terza qualità. Nella preparazione dei rhum però è necessario, di aggiungere una maggior quantità delle essenze minori, per ottenere l' aroma voluto dai bevitori e perciò il buon prezzo è, in questo caso, molto ingannevole.

I rapporti tra l'etere formico e l'etere acetico e butirrico non sono costanti e non danno il mezzo di riconoscere, i rhum artificiali. Le differenze sono, in certo modo spiegabili, perchè gli eteri sono volatili e le essenze soggette a perdite continue, sia nelle boccio dove viaggiano, sia in quelle dove sono mantenute nei negozi e vendute al pubblico. Adunque dalla quantità e proporzione di questi eteri non può formularsi alcun giudizio sicuro sulla provenienza delle essenze; però non così sulla sofisticazione di esso, o per lo meno, sulla qualità.

Vediamo ora se con i dati analitici ottenuti per le essenze possiamo riconoscere un rhum artificiale e differenziarlo da un rhum naturale. Ho analizzato varii rhum per istituire dei confronti e rilevarne le differenze. Ho seguito in questo esame il processo testè descritto per le essenze, salvo che per la determinazione degli eteri e dell' acido formico ho impiegato rispettivamente 25 e 100 cc. del liquido distillato. La reazione di Schiff e dell' acido

solforico fu fatta sul distillato acquoso. Nella tabella che segue sono raccolti i risultati delle analisi di nove rhum, dei quali uno naturale Martinica, uno preparato artificialmente con essenza ed acquavite di vino e distillato per dargli più omogeneità, e gli altri sette presi da liquoristi qui in Roma. Avrei desiderato presentare un numero maggiore di analisi di rhum naturali di diversa provenienza, ma mi è stato impossibile di avere dei campioni su cui non cadessero dei dubbi.

Numero d'ordine	Provenienza	L. Prezzo per litro	Etere formico in vol. %	Eteri acetico e butirrico calcolati in etere acetico vol. %	Alcool %		Estratto in 100 c. c.	Ceneri in 100 c. c.	Reaz. di Schiff.	Reaz. dell'ac. solf.	Caratteri del distillato acquoso
					Vol.	Peso					
1	Martinica	. .	0,012	0,297	52,01	44,36	0,364	0,062	deboliss.	forte col.	Odore molto intenso e persistente di rhum.
2	Artificiale	. .	0,026	0,160	55,83	48,05	. .	. .	distinta	debole	Odore estraneo al rhum.
3	Giamaica	7 —	0,004	0,140	60,85	53,00	0,551	0,018	id.	nessuna	Nessuno odore di rhum.
4	—	2,50	0,006	0,032	43,13	36,17	0,194	0,016	nessuna	id.	Debolissimo odore di rhum.
5	—	3 —	0,006	0,089	34,69	28,69	2,047	0,011	distinta	deboliss.	" " "
6	—	4 —	0,001	0,141	47,89	40,50	0,810	0,028	id.	forte	Odore piuttosto forte di rhum.
7	—	3 —	0,005	0,071	47,02	39,70	0,996	0,012	nessuna	deboliss.	Odore molto debole di rhum.
8	—	2,50	. .	0,024	38,89	32,37	2,212	0,012	debole	nessuna	Nessuno odore.
9	—	4 —	0,009	0,056	52,01	45,23	0,654	0,020	id.	forte	Odore piuttosto forte di rhum.

Tutte le principali sostanze contenute nelle essenze, le troviamo nel rhum naturale e perciò qualitativamente non possiamo riconoscerlo dall' artificiale. La quantità dell' etere formico nel rhum naturale (Martinica) è inferiore alla quantità riscontrata in quello artificiale di circa la metà, mentre è superiore di molto a tutti gli altri. L' etere acetico e butirrico, presi insieme, sono invece superiori a tutti nel rhum naturale. Ciò potrebbe dimostrare due cose: la mal proporzionata quantità di etere formico all' etere acetico nelle essenze, rispetto alle quantità riscontrate nei rhum naturali, oppure una diluizione del rhum naturale stesso. È certo però che da questi dati non si può trarre mai un giudizio sulla natura di un rhum. L' alcool potrebbe essere di sussidio solo nel che il rhum naturale fosse allungato con acqua in modo da farlo

discendere ad un grado inferiore alle medie avute nei rhum naturali, e certamente sotto i 50 volumi per cento. Ma nei rhum artificiali questa condizione è la meglio osservata e perciò non ha valore diagnostico sicuro. Lo stesso si può dire dell'estratto e delle ceneri, costituite in massima parte dalla caramella e dai sali in essa contenuti, oscillando capricciosamente tra cifre molto distanti.

L'essenza di cannella non è nemmeno indizio molto sicuro della falsificazione di un rhum, perchè anche i rhum naturali possono, come abbiamo veduto, contenerla. Inoltre questa reazione può essere fallace, perchè si confonde con quella del furfurol, sostanza che trovasi nei rhum naturali in quantità determinabili, e perchè, trattandosi di quantità piccolissime di essenza di cannella la reazione rimane sempre dubbiosa. Del resto nella tabella si vede qual conto possa farsi di questa reazione.

Non così si può dire della reazione dell' acido solforico nel distillato acquoso e degli altri caratteri che presenta questo stesso distillato, perchè danno delle indicazioni preziosissime sulla natura del rhum. Difatti il distillato acquoso reagisce con acido solforico soltanto nelle acquaviti naturali, perchè contenenti sostanze aromatiche, a punto di ebollizione elevato, e che formano il *bouquet* caratteristico in ogni liquore naturale. Una falsificazione in questo senso non sembra possibile a meno che nella preparazione del rhum artificiale non si adoperi invece dell' alcool commerciale, acquavite di vino, come è il caso del rhum n. 2. Allora questa reazione è sussidiata dal carattere del distillato acquoso, il quale nei rhum odora molto intensamente e l'odore persiste nella palma della mano per molto tempo, mentre per l'acquavite di vino questo carattere manca assolutamente come pure manca in tutti i rhum preparati con alcool ed essenze. In questi l' aroma è costituito esclusivamente da eteri, e manca assolutamente quello che si chiama corpo. Con questi fatti si accorda completamente la reazione proposta dal Wiedherhold, il quale aggiunge al rhum dell'acido solforico concentrato, mescola ed osserva se l'odore del rhum persiste dopochè il miscuglio si è raffreddato.

Tenendo conto ora di tutte le determinazioni ed osservazioni fatte sui nove rhum, possiamo dire che il n. 3 ed il n. 8 siano due rhum completamente artificiali; i numeri 4, 5 7 siano rhum naturali molto diluiti con acqua ed alcool ; i numeri 6 e 9 siano rhum naturali diluiti molto meno dei precedenti.

Prova Röse per la ricerca delle impurità.

Nella ricerca delle falsificazioni dei rhum, avrei mancato al mio compito se non avessi accennato ai pericoli ai quali è esposta la pubblica salute per l'impiego di alcool commerciale poco depurato e carico perciò di prodotti di testa o di coda; e se non avessi accennato al modo di determinare queste impurità. Il Röse ha proposto un metodo che qui descrivo brevemente occupandomene in altra memoria. Il metodo riposa sulla solubilità nel cloroformio delle impurezze e sul suo aumento di volume. Basta notare perciò la differenza di volume prodotta da 100 c. c. di alcool puris. a 30 voi. per cento, agitato in un apparecchio contenente 20 c. c. di cloroformio, e 100 c. c. dell'alcool, che si vuole sperimentare, nelle identiche condizioni. Le tabelle, che ciascuno sperimentatore si è costruite, danno in alcool amilico la quantità d'impurezze contenute in questo alcool.

Il metodo per i rhum si pratica nel modo seguente: si distillano 100 c. c. di rhum, con aggiunta di qualche goccia di soluzione di potassa, a blando calore lino a due terzi; si riporta, con acqua distillata, al volume di 100 a 15° C. e si determina la densità con un picnometro a 15° C. Si vede nelle tavole di Hehner a quanti volumi per cento di alcool corrisponde e colla nota formola si riporta a 30 volumi per cento tenendo conto sempre dell'acqua che si è dovuta aggiungere. Siccome però non si ottiene mai colla prima diluizione un alcool a 30 volumi, è necessario determinare di nuovo la densità e con opportune aggiunte arrivare alla densità voluta. Di questo alcool si pigliano 100 c. c. e si mettono in un bagno, mantenuto costantemente alla temperatura di 15° C. Contemporaneamente si versano nell'agitatore, ben pulito e secco, poco più di 20 c. c. di cloroformio purissimo per mezzo di un imbuto a collo lungo e si immerge pur esso in un bagno a 15°. Quando si è sicuri che tanto l'alcool, quanto il cloroformio hanno preso la temperatura del bagno, il che avviene dopo un quarto d'ora, si aspira l'eccesso dell'uno e dell'altro con un cannello di vetro sottile. Fatto questo si versano nell'agitatore i 100 c. c. d'alcool ed anche un c. c. d'acido solforico della densità 1,286; si estrae l'agitatore, si capovolge in modo da far raccogliere i liquidi nella palla, si agita fortemente impri-

mendo 120 scosse circa. Si capovolge di nuovo e si immerge l'apparecchio nel bagno. Il cloroformio scende nel fondo lasciando alle pareti aderenti molte goccioline, le quali si distaccano, sia scuotendo l'apparecchio imprimendogli un moto rotatorio, sia facondolo girare tra le dita. Dopo 20 minuti si legge il volume del cloroformio; si sottrae la *base*, il resto rappresenta le impurità contenute in quei 100 cc. che per mezzo delle tabelle possano essere ridotte in quantità percentuali di alcool amilico. Siccome però ai 100 cc. di alcool originarii si era aggiunta una quantità di acqua per riportarli al volume di 30 per cento, si deve, per mezzo di una proporzione, riferire la quantità d'impurezze contenute nei 100 cc. di alcool non allungati.

La sostanza che può far variare il volume del cloroformio nei rhum artificiali, rivelando una quantità maggiore d'impurezze nocive di quelle che vi sono contenute realmente, è l'essenza di cannella non arrestata nella distillazione dalla potassa.

Ho fatto perciò alcune esperienze per vedere quanta fosse l'influenza di tale sostanza.

A 100 cc. di alcool assoluto aggiunsi 1,17 cc. di essenza Kingston n. 5 la quantità presso a poco necessaria per preparare il rhum, poi distillai aggiungendo qualche goccia di soluzione di potassa ed il distillato lo riportai a 30 volumi per cento di alcool e lo esaminai all'apparecchio Röse. Si ebbe un aumento del cloroformio sulla base di 0,019 corrispondente ad alcool amilico per 100, cc. 0,0127. Sperimentai anche l'essenza di cannella direttamente aggiungendone a 100 cc. di alcool assoluto cc. 0,4. Operando come è stato detto, si ebbe un aumento del clorofornio sulla base corrispondente all'alcool amilico cc. 0,0571 e riferendolo a 100 cc. dell'alcool assoluto adoperato a cc. 0,2237.

Gli aumenti, come si vede, prodotti dall'essenza di cannella non sono così grandi come si potrebbe credere e gli errori prodotti da essa sono trascurabili almeno perciò che riguarda i rhum artificiali, perchè le quantità di essenza di cannella sono tanto piccole che non soltanto sfuggono alla sensibilità del metodo Röse, ma perfino a quella della reazione di Schiff.

Ecco i risultati ottenuti con questo metodo per i rhum esaminati:

Numero d'ordine	1	impurità	in 100 cc.	0,266
"	2	"	"	0,169
"	3	"	"	0,066
"	4	"	"	0,047
"	5	"	"	0,073
"	6	"	"	0,206
"	7	"	"	0,150
"	8	"	"	0,033
"	9	"	"	0,192

Il metodo Röse, pei rhum, dà indicazioni totalmente contrarie all'aspettazione ed alla convinzione, per la quale si è sempre ritenuto innocuo non solo il rhum, ma qualunque altra bevanda alcoolica naturale. Se si dà uno sguardo alla tabella su esposta si vede come i rhum più impuri siano i numeri 1, 6 e 9, quegli stessi cioè che per i risultati analitici, esposti nella tabella precedente, abbiamo giudicati naturali, quantunque i due ultimi allungati leggermente con alcool. Questo dimostra due cose: che i rhum artificiali ed i rhum naturali molto allungati, come è il caso di quelli segnati coi numeri 4, 5 e 7, sono preparati e sofisticati con alcool quasi privo di impurezze e che i rhum naturali contengono oltre ad una certa quantità di alcooli superiori, anche altre sostanze che, quantunque innocenti, contribuiscono ad aumentare il volume del cloroformio. Sembra perciò che il metodo Röse possa far conoscere un rhum naturale da un rhum artificiale per la quantità d'impurezze in esso trovate. Ora è lecito domandare se queste impurità sono realmente nocive, e non sono credute tali per la cieca fiducia che si ha da tutti i prodotti naturali. Si può rispondere che la fiducia ha anche il suo valore, quando specialmente è data dall'esperienza di qualche secolo, ma se ci è permesso di giudicare per analogie, non sapendo qual parte abbiano nei rhum naturali le sostanze nocive, le acquaviti di vino, credute le più innocenti, danno aumenti del cloroformio ancora più considerevoli dei rhum. Del resto per l'ultima parola su questo, ci appelliamo ai farmacologi.

Finalmente non saprei consigliare, per l'applicazione del metodo Röse ai rhum, una tolleranza maggiore nelle impurezze di quella stabilita (0,2 per cento), perchè si correrebbe rischio d'insegnare agli speculatori di preparare i rhum artificiali o di sofisticare i

naturali con alcooli meno puri di quelli che hanno usato ed usano tuttora.

Concludendo: un rhum naturale può distinguersi da un rhum artificiale o da un rhum tagliato;

1. dalla quantità di eteri, di alcool e, qualche volta, dell'estratto e delle ceneri, spesso molto diverse nei rhum artificiali da quelle contenute nei rhum naturali;

2. dalla reazione dell'acido solforico nel distillato acquoso, il quale si colora in rosso violetto intenso nei rhum naturali, più debolmente in quelli tagliati e non si colora affatto nei rhum completamente artificiali;

3. dai caratteri che presenta il distillato acquoso, il quale odora moltissimo, stropicciato sulle mani, nei rhum naturali e questo odore è molto persistente; odora poco nei rhum tagliati, e affatto nei rhum completamente artificiali.

Per ciò che riguarda le impurezze, il metodo Röse non è capace di darci delle indicazioni sicure. Esso è valido solo nel caso che i rhum ne contengano piccola quantità, mentre non si può emettere giudizio alcuno in quei casi nei quali si abbiano impurezze superiori al due per mille, poichè sappiamo che anche i rhum naturali possono dare cifre superiori. In questi casi è bene mettere d'accordo gli altri dati analitici colle indicazioni del metodo Röse e se risulterà che il rhum è stato tagliato con alcool oppure che è completamente artificiale, deve considerarsi come nocivo ed escludersi dal commercio.

Roma 1890.

Ricerche sull'acido deidroacetico;

di D. TIVOLI.

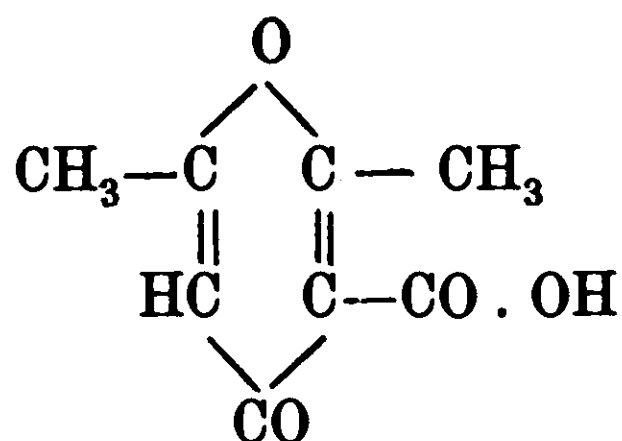
(*Giunta il 7 gennajo 1891*).

Dalle esperienze di Paternò (1) risulta che, in soluzione nella benzina, fra tutti gli acidi studiati il solo deidroacetico fa ecce-

(1) Gazz. chim. t. XIX, p. 674.

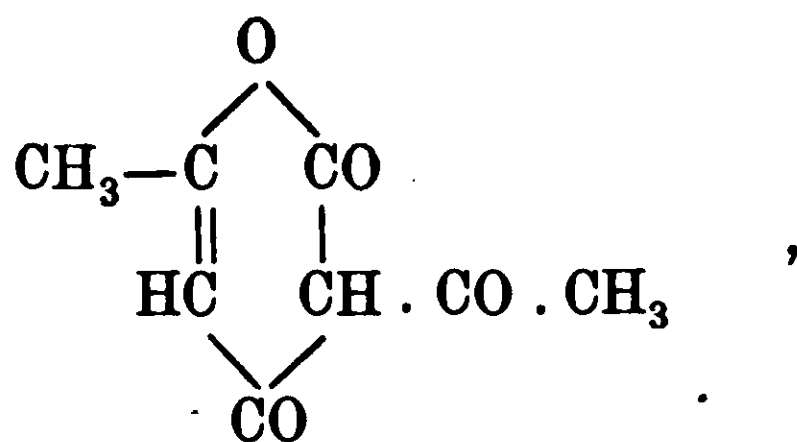
zione alla regola di Raoult riguardante l'abbassamento del punto di congelamento, poichè, mentre gli altri acidi danno abbassamenti molecolari vicini alla metà dei valori normali, l'acido deidroacetico solo fornisce un abbassamento molecolare normale.

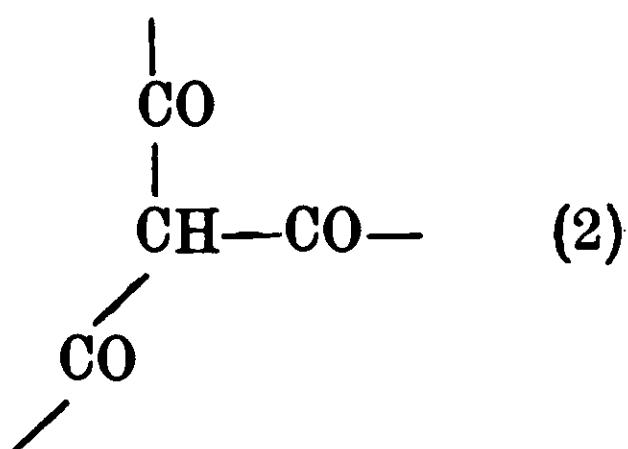
Riferendosi alla formola data da Haitinger all'acido deidroacetico:

```
             O
           /   \
CH3—C      C — CH3
     ||      ||
    HC      C—CO . OH
       \   /
         CO
```

il Paternò pensò che forse il detto acido allo stato libero fosse un' anidride oppure avesse una costituzione simile a quella indicata da F. Feist, cioè non contenesse carbossile.

Per portare un contributo a queste conoscenze studiai, dietro consiglio del chiar.^{mo} Prof. Paternò, la distillazione secca dell'acido deidroacetico colla calce. Giacchè se esso conteneva veramente il carbossile, come indica la formola di Haitinger, si sarebbe dovuto ottenere in questa reazione un derivato dimetilico del pirone.

Questo mio lavoro fu interrotto per circostanze impreviste e nel frattempo comparve la pubblicazione di Feist sull' acido deidroacetico (1), nella quale egli dimostra l' assenza del carbossile ed attribuisce, dietro le sue ricerche, all'acido in questione la formola:

```
             O
           /   \
CH3—C      CO
     ||      |
    HC      CH . CO . CH3      ,
       \   /
         CO
```

la quale spiega il suo comportamento da acido contenendo il gruppo:

```
        |
        CO
        |
        CH—CO—        (2)
       /
     CO
    /
```

(1) Annalen 257, 253.

(2) La presente nota era stata già spedita alla Direzione della Gazzetta chi-

Ciò non pertanto io credo cosa utile di comunicare le ricerche da me eseguite avendo esse condotto ad un risultato inaspettato e non privo d'interesse.

Azione della calce sull'acido deidroacetico.

Esperienza a). Grammi 20 di acido deidroacetico disseccati a 100° furono mescolati con gr. 100 di calce anidra polverizzata ed il miscuglio si distillò in stortine raccogliendo i prodotti in palloncino mantenuto nella neve. Si ricavò una sostanza bruna che si frazionò a stento. Si ebbe come prodotto più abbondante un liquido avente i caratteri dell'acetone (P. eb. 57-58°) e poi, in piccola quantità, un liquido giallo che ridistillato bolliva sopra 200° e mostrava alcuni caratteri di un fenolo. Se ne fece una combustione:

I. gr. 0,2315 di sostanza diedero gr. 0,6285 di CO_2 e gr. 0,1690 di H_2O.

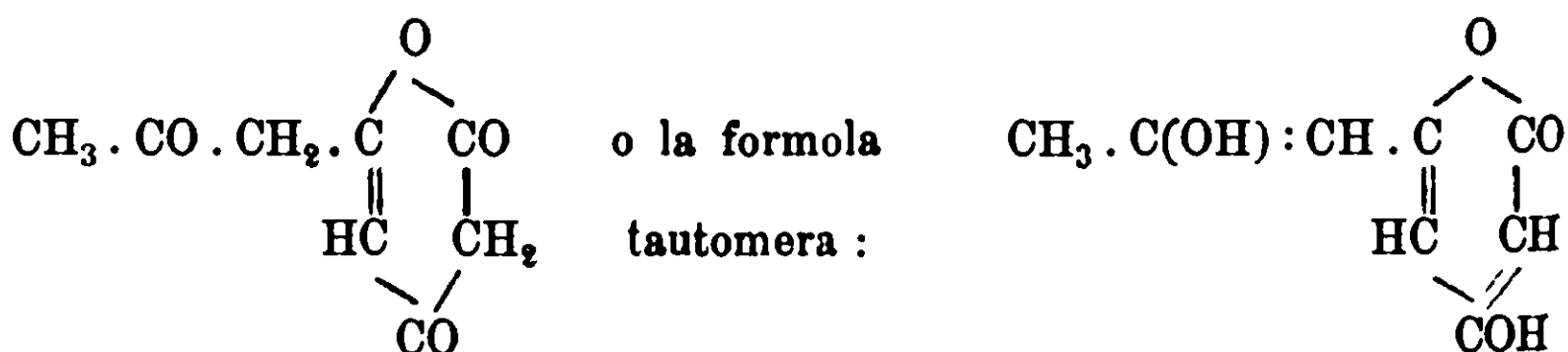
Cioè per cento parti:

Carbonio	74,03
Idrogeno	8,12

Stante la eseguità della sostanza che non si era potuto rendere ben pura, i risultati non potevano essere molto attendibili.

Esperienza b). Grammi 50 di acido deidroacetico secco a 100°, mescolati con 250 gr. di calce, furono distillati come sopra in stortine (20 o 25 gr. di miscuglio in ogni stortina) avendo cura,

mica (7 gennaio), quando vidi nel Journal of the chemical society, marzo 1891, n. 340, p. 179 una memoria di J. Norman Collie sulla costituzione dell'acido deidroacetico, nella quale egli discute la formola data da Feist come " vera formola di costituzione " e dimostra come sia invece da ritenere come più probabile la formola:

```
                    O                                           O
                  /   \                                       /   \
CH3.CO.CH2.C       CO    o la formola   CH3.C(OH):CH.C       CO
              ||     |                                   ||     |
              HC    CH2   tautomera :                    HC     CH
                \   /                                      \   //
                  CO                                         COH
```

che, secondo l'autore, spiegano meglio le reazioni nelle quali si produce o decompone l'acido deidroacetico.

ogni volta, di ricoprire la mescolanza di acido e di calce con un leggero strato di calce. Si ricavarono circa 20 grammi di prodotto grezzo.

Altri 150 gr. di acido trattati egualmente col peso quintuplo di CaO diedero circa gr. 60 di prodotto. In tutto si ebbero dunque quasi 80 gr. di sostanza grezza da grammi 200 di acido deidroacetico.

Con un primo frazionamento si ottenne una porzione che bolliva verso 60°, un' altra porzione bollente verso 130-140° e un olio giallo denso che passava sopra 200°; restarono piccole quantità di resine brune. Il primo liquido che distillò successivamente a 58° era *acetone*. Per caratterizzarlo meglio ne fu preparato il composto col bisolfito. Il secondo, dopo frazionamento, distillò puro a 129-130° e fu riconosciuto per *ossido di mesitile.*

Del liquido denso giallo, bollente verso 200°, furono fatte ancora alcune combustioni, le quali non essendo troppo concordanti dimostrano che la sostanza non era pura:

II). gr. 0,3079 di sostanza diedero gr. 0,8612 di CO_2 e gr. 0,2253 di H_2O;

III). gr. 0,3075 di sostanza diedero gr. 0,8598 di CO_2 e gr. 0,2262 di H_2O;

IV). gr. 0,4543 di sostanza diedero gr. 1,2501 di CO_2 e gr. 0,3457 di H_2O.

Cioè per cento parti:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	74,03	76,28	76,25	75,04
Idrogeno	8,12	8,13	8,17	8,45

Se non che frazionando ripetutamente con gran cura il liquido giallo si potè ricavare una sostanza oleosa bollente a 220-225°. Da questa per raffreddamento si ebbe un corpo cristallizzato che fu separato dall' olio e spremuto fortemente tra carte: fondeva a 62°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,4050 di sostanza diedero gr. 1,1583 di CO_2 e gr. 0,2993 di H_2O;

II. gr. 0,4100 di sostanza diedero gr. 1,1799 di CO_2 e gr. 0,3026 di H_2O;

III. gr. 0,3934 di sostanza diedero gr. 1,1409 di CO_2 e gr. 0,2915 di H_2O.

Cioè per cento parti :

	I.	II.	III.
Carbonio	78,00	78,49	79,09
Idrogeno	8,21	8,20	8,23
Ossigeno	13,79	13,31	12,68

Questi numeri conducono alla formola $C_8H_{10}O$ per la quale si calcola su cento parti :

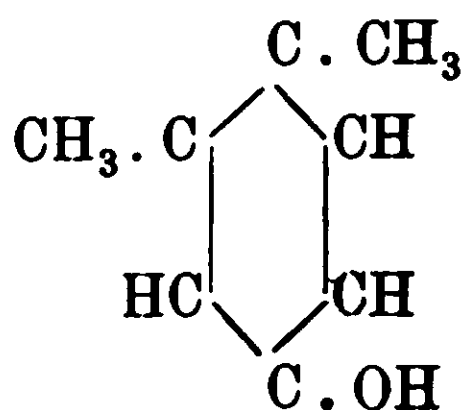
Carbonio	78,69
Idrogeno	8,20
Ossigeno	13,11

Il peso molecolare della sostanza fu determinato col metodo di Raoult, con termometro di Geissler a $^1/_{50}$ di grado, in soluzione nell'acido acetico; ebbi :

	concentr.	abb. term.	coeff. d'abbass.	p. mol.
I.	1,989	$0^0,64$	0,321	121,49
II.	1,449	$0^0,50$	0,345	113,04

essendo il peso molecolare calcolato per $C_8H_{10}O = 122$.

Il peso molecolare, la composizione e le proprietà del composto dimostrano che esso è il *para-meta-xilenolo*

```
          C . CH3
         /   \
CH3 . C       CH
      |       |
     HC       CH
         \   /
          C . OH
```

preparato per altra via da Jacobsen (1) (fusibile a $62^0,5$ e bollente a 225^0 col. nel vapore). Esso infatti fornisce col percloruro di

(1) Berichte **11**, 28; **17**, 161.

ferro una colorazione rossastra; riscaldato col cloruro d' acetile svolge acido cloridrico e fornisce un acetilderivato, che per l'esigua quantità non potè essere ulteriormente studiato; questo, saponificato con potassa ridà lo xilenolo più puro.

Nella distillazione dell'acido deidroacetico colla calce si formano dunque: acetone, ossido di mesitile e xilenolo.

Ora la formazione di un corpo appartenente alla serie aromatica dall' acido deidroacetico riesce difficile a spiegarsi partendo dalle formolo tanto di Haitinger quanto di Feist; e però non mi sembra infondata la supposizione che lo xilenolo possa prendere origine, per condensazione, dall'acetone che si forma nell'azione della calce sull'acido deidroacetico.

Fittig (1) per l'azione della calce a freddo sull'acetone ottenne assieme ad altri prodotti una sostanza solida fusibile a 28^0 e bollente a 210-220^0 (secondo Baeyer a 196^0) che indicò come *forone*.

Il dubbio che questo corpo non fosse forone ma forse identico collo xilenolo, mi venne anche espresso dal Prof. Paternò (2) non credendo egli improbabile che il Fittig abbia potuto analizzare il suo prodotto in uno stato di purezza insufficiente corrispondente a quello in cui io analizzai da principio lo xilenolo; tanto più che le quantità per cento dei costituenti, specialmente di carbonio, non differiscono molto, calcolandosi per

	lo xilenolo $C_8H_{10}O$	il forone $C_9H_{14}O$
C	78,69	78,26
H	8,20	10,14
O	13,11	11,60

Ho creduto perciò di un certo interesse riprendere le esperienze di Fittig, studiare meglio il suo *forone* e paragonarlo collo xilenolo da me ottenuto.

Azione della calce sull'acetone.

Ho fatto varie esperienze lasciando l' acetone (da 500 a 1000

(1) Annalen **110**, 32; **112**, 311;
(2) Comunicazione privata.

grammi ogni volta) a contatto della calce viva e facendo variare la durata della reazione da un mese a tre mesi e mezzo circa.

Però non potei ottenere il forone di Fittig in quantità tali da poter essere depurato; anzi nelle esperienze di minore durata sembra che esso non siasi formato affatto: i prodotti principali della reazione, *ossido di mesitile* (bollente a 129-130°) e *mesitilene* (boll. a 163°) si ottengono facilmente puri per frazionamento.

In una sola esperienza ottenni quantità piccolissima di prodotto bollente fra 210-220°; questo però non solidificò, e all'analisi non diede numeri concordanti con quelli richiesti per il forone, ma vicini invece a quelli che mi aveva fornito dapprima lo xilenolo impuro.

In fatti gr. 0,2531 di sostanza diedero gr. 0,6948 di CO_2 e gr. 0,1890 di H_2O.

Cioè per cento parti:

C	74,86
H	8,29

Credo perciò conveniente di eseguire queste esperienze su larga scala onde ricavare una sufficiente quantità di composto; e pubblico la presente nota per pigliar data di queste ricerche.

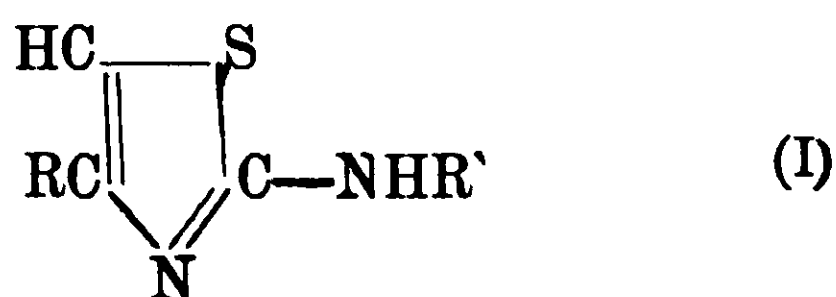
Palermo, Istituto chimico della R. Università e Catania, Istituto tecnico. Gennaio 1891.

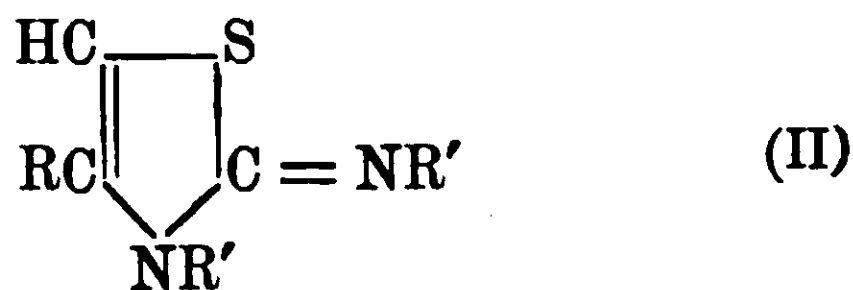
Sopra alcuni composti tiazolici;

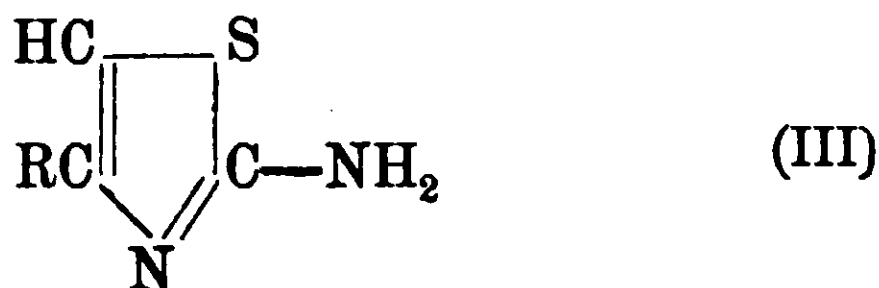
di P. SPICA e G. CARRARA. (1)

(*Giunta il 10 febbrajo 1891*).

Nel 1888 (2) Traumann facendo alcune esperienze nel campo delle ricerche di Hantzsch, per condensazione di tiouree e derivati alogenici di aldeidi o di chetoni ottenne tiazilammine sostituite della formola generale :

```
HC——S
‖    |
RC   C—NHR'        (I)
  \ //
   N
```

e dialchilimidotiazoline della costituzione :

```
HC——S
‖    |
RC   C = NR'       (II)
  \ /
   NR'
```

dimostrò che questi ultimi composti avuti partendo dalle tiouree bisostituite simmetriche sono identici ai prodotti che Hantzsch e Weber (3) avevano ottenuto per l'azione dei ioduri alcoolici sopra i composti della formola :

```
HC——S
‖    |
RC   C—NH2         (III)
  \ //
   N
```

e fece rilevare come la primitiva formola di Hantzsch e Weber per i derivati dialchilici :

```
HC——S
‖    |
RC   NR2           (IV)
  \ //
   N
```

doveva essere sostituita dalla (II).

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti 1891.

(2) Berichte d. deut. chem. Gesellsch., t. XXII. Refer., p. 19; Annalen d. Ch., t. 249, 31.

(3) Berichte d. deut. chem. Gesellsch., t. XX, 3118.

Il Traumann dice giustamente che i composti della formola (IV) dovrebbero potersi produrre con facilità dalle tiouree bisostituite asimmetriche, che, secondo lui, non sono ancora conosciute e che da lui non poterono essere ottenute con varii tentativi fatti come sarebbe, per esempio, quello dell' azione della xantogenammide sulla dimetilammina, sostanze le quali invece di dare alcole e dimetiltiourea asimmetrica forniscono mercaptano e dimetilurea asimmetrica.

Inoltre non fu possibile al Traumann di avere le tiazilammine della formola (IV) per l' azione delle ammine secondarie sopra il solfocianato d'acetone.

Avendo il prof. Paternò con uno di noi preparato sin dal 1875 (1) uree e tiouree dibenziliche asimmetriche seguendo il classico processo di Wöhler, processo che fu in seguito applicato da Franchimont (2) e da altri alla preparazione di altre analoghe uree e tiouree, e da uno di noi (3) anco alla preparazione delle prime seleniouree conosciute, ci parve non fuori di proposito occuparci dell' azione delle tiouree e delle seleniouree disostituite asimmetriche sopra gli alogenochetoni dando con ciò corso al cenno preliminare che sul riguardo P. Spica fece nell' adunanza del 17 marzo 1889 (4) tenuta dal R. Istituto Veneto.

Pertanto seguendo il processo menzionato preparammo le tiouree asimmetriche dibenziliche, metilfenilica, dimetilica, dietilica, diisoamilica e la diisoamilseleniourea asimmetrica allo scopo di farle agire successivamente col monocloroacetone e col bromuro di fenacile.

Daremo sommariamente prima i caratteri delle tiouree che finora non erano state descritte e della diisoamilseleniourea asimmetrica e passeremo poi alla descrizione delle esperienze fatte con gli alogenochetoni.

Dimetiltiourea asimmetrica $CS\langle^{NH_2}_{N(CH_3)_2}$.

È una sostanza bianca, cristallizzata in prismi duri, delique-

(1) Gazzetta chimica, vol. V, p. 388.
(2) Berl. Berichte, vol. XVI, 2674.
(3) Gazzetta chimica, vol. VII, p. 90.
(4) Atti del R. Istituto Veneto, vol. VII, Ser. VI, p. 460.

scenti, fusibili a 81-82°, solubili molto nell' acqua e nell' alcole assoluto.

Dietiltiourea asimmetrica $CS\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$.

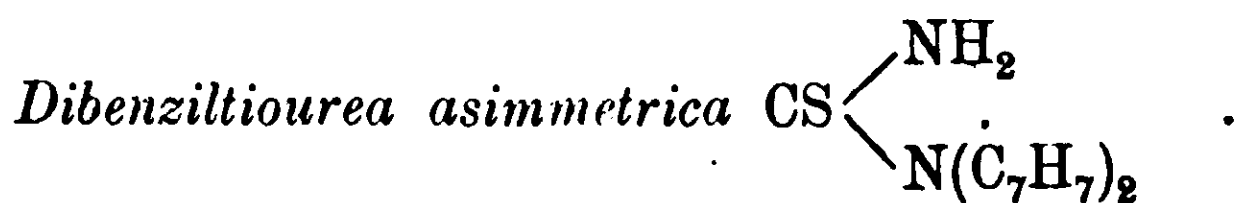
È una sostanza bianca deliquescente, che cristallizza difficilmente anco nel vuoto secco, solubile in acqua ed in alcole assoluto, fusibile a 169–170°.

Diisamiltiourea asimmetrica $CS\begin{cases}NH_2\\N(C_5H_{11})_2\end{cases}$.

È una sostanza bianca, cristallizzata in scaglie incolore, trasparenti, discretamente solubili in acqua, facilmente in alcole assoluto, fusibili a 208-209° (1). Questa sostanza quando è ammassata ha l'aspetto come di canfora, e gettata in briccioli sull'acqua tiepida resta alla superficie acquistando movimemto rotatorio come fa la canfora.

Metilfenitiourea asimmetrica $CS\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)C_6H_5)\end{cases}$.

È stata descritta da W. Gebhardt (2) e con essa è stata trovata identica quella da noi preparata. Cristallizza in prismi incolori, fusibili a 107-108°.

Dibenziltiourea asimmetrica $CS\begin{cases}NH_2\\N(C_7H_7)_2\end{cases}$.

Fu trovata identica a quella di Paternò e Spica (3) in cristalli incolori fusibili a 156°.

(1) Il prodotto della reazione tra rodanato potassico o cloridrato di diisoamilammina quale si ottiene dopo breve riscaldamento delle soluzioni dei reagenti, evaporazione a secco a magno-maria, spossamento con alcole assoluto e cristallizzazione da questo solvente, fonde solo a 78-80°, ma dopo ebollizione prolungata delle soluzioni il punto di fusione si eleva fiuo a 208-209°.

(2) Berl. Berichte, t. XVII, pag. 2094. Il Gebhardt dà, come da lui studiata per la prima volta, la reazione tra rodanato potassico e cloridrati di ammine secondarie e non fa menzione eh' essa servì a Paternò e Spica per la preparazione della dibenziltiourea asimmetrica già nove anni prima, nel 1875.

(3) Gazzetta chimica, vol. V, pag. 388.

Diisoamilseleniourea asimmetrica $CSe\langle^{NH_2}_{N(C_5H_{11})_2}$.

Fu preparata dal selenocianato potassicò con cloridrato di diisoamilammina. Si presenta io iscaglie incolori, fusibili con decomposizione a 171-172°. Alla luce o per debole riscaldamento diventa prima rossastra e poi grigiastra. Questa sostanza contiene acqua di cristallizzazione e ne trattiene ancora circa due molecole dopo essiccamento sull'acido solforico e nel vuoto.

Infatti all'analisi si ebbe:

I. gr. 0,809 di selenocomposto, dopo esseccazione sull'acido solforico nel vuoto, fornirono gr. 0,210 di selenio;

II. gr. 1,1605 di selenocomposto, dopo disseccamento in corrente d'aria secca a 100°, fornirono gr. 0,344 di selenio.

Cioè in 100 parti:

		trovato	calcolato per $CSe.NH_2.N(C_5H_{11})_2 + 2H_2O$
I.	Se	25,95	26,42
			calcolato per $CSeNH_2.N(C_5H_{11})_2$
II.	Se	29,65 (nella sost. secca)	30,04

In queste analisi si seguì il metodo di determinazione del selenio dato da P. Spica a proposito delle dibenzilseleniouree.

Azione della dimetiltiourea asimmetrica sul cloracetone.

Pesi equimolecolari di dimetiltiourea e cloracetone vennero riscaldati a bagno-maria fino a che non si aveva più l'odore irritante del cloracetone. Indi si riprese con acqua, si rese alcalino il liquido con idrato sodico e si estrasse con etere. L'estratto etereo venne distillato a bagno-maria con che passò in soluzione eterea una sostanza basica non contenente solfo, che salificata con acido cloridrico e trasformata in cloroplatinato diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,4735 di cloroplatinato fornirono gr. 0,122 di platino.

Cioè per cento:

	trovato	calcolato per $[(CH_3)_2NH.HCl]_2PtCl_4$
Pt	38,43	38,87

Questo risultato insieme ai caratteri che mostrava il cloridrato della base ci convinse che si trattava di sali di dimetilammina.

Il residuo dell'estratto etereo contenente ancora un po' d'etere e di reazione alcalina fu anch'esso trasformato in cloridrato e in cloroplatinato, e questo fu purificato per cristallizzazione frazionata da un po' di sostanza resinosa che lo inquinava.

Dopo tale purificazione il cloroplatinato fu riscontrato esente di solfo. All'analisi si ebbe dalla porzione più abbondante un per cento di platino che sta tra quelli richiesti dai cloroplatinati di dimetilammina (38,87) e di ammonio (43,7).

Infatti:

Gr. 0,346 di cloroplatinato fornirono gr. 0,1385 di platino.

Cioè in 100 parti:

Pt trovato 40,02

Il liquido alcalino per soda ch'era stato spossato con etere venne acidificato con acido cloridrico e se ne ottenne un precipitato giallastro, solubile parzialmente nell'alcole e nel cloroformio, difficilmente solubile in etere, quasi insolubile in etere di petrolio, mediocremente e parzialmente solubile in acqua. Questa sostanza che pel comportamento con gli alcali somigliava ai fenoli, che conteneva solfo, senza contenere cloro, che per riscaldamento fondeva parzialmente verso 90^0 e a temperatura superiore a 100^0 si decomponeva era con probabilità dell'α-metilossitiazol impuro. — La quantità di cui potemmo disporre non era sufficiente per sottoporlo a purificazione più spinta di quella che mettemmo in pratica, e le analisi fatte col prodotto di aspetto poco attraente fornirono numeri non molto concordanti.

Azione della dimetiltiourea asimmetrica sul bromacetofenone.

Porzioni equimolecolari delle dette due sostanze vennero disciolte in alcole assoluto e la soluzione fu portata a secco a b. m., il residuo venne ripreso con alcole assoluto e fatto cristallizzare fra-

zionatamente. Le frazioni avute, purificate per ricristallizzazione dall'acqua alcoolica, si presentarono tutte con lo stesso aspetto in aghi lunghi, splendenti, solubili in alcole, pochissimo in acqua e fusibili a 71-72°. Le ultimissime acque madri delle varie cristallizzazioni dettero, per evaporazione a secco a b. m., un residuo cristallino deliquescente che in principio era colorato in verde-azzurrognolo, ma che poi si ebbe incoloro per replicati trattamenti con carbone animale.

La sostanza fusibile a 71-72°, conteneva azoto e solfo e non conteneva alogeni. La sostanza deliquescente rimasta nelle acque madri conteneva azoto e bromo e non conteneva solfo.

All'analisi i cristalli fusibili a 71-72° dettero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2815 di sostanza fornirono gr. 0,6271 di anidride carbonica e gr. 0,106 di acqua.

II. gr. 0,2630 di sostanza fornirono gr. 0,587 di anidride carbonica e gr. 0,101 di acqua.

Cioè in 100 parti:

	I.	II.
Carbonio	60,75	60,83
Idrogeno	4,18	4,26

Questa composizione centesimale e i caratteri sopraindicati corrispondono con quanto si dovrebbe avere se si trattasse di rodanfenacetone che fonde a 72° e che richiede per 100 parti:

Carbonio	61,01
Idrogeno	3,95

I caratteri della sostanza deliquescente corrispondono a quelli del bromidrato di dimetilammina.

Azione della diisoamiltiourea asimmetrica sul bromacetofenone.

Porzioni equimolecolari di diisoamiltiourea e bromacetofenone vennero fatte agire nel modo indicato precedentemente a proposito della dimetiltiourea. Si fece anco quì replicate volte la cristallizzazione frazionata del prodotto e si giunse ad avere nelle prime quattro porzioni una sostanza cristallizzata in aghi, fusibili a 71-72° che pel comportamento e pei numeri forniti in una de-

terminazione di carbonio e di idrogeno si mostrò identica a quella fusibile a 72° avuta nella reazione tra dimetiltiourea e bromacetofenone e nelle ultime porzioni una sostanza bianca cristallina che aveva tutti i caratteri del bromidrato di diisoamilammina.

Azione della dibenziltiourea asimmetrica con cloracetone.

Porzioni equimolecolari delle due sostanze vennero trattate come per la dimetiltiourea a b. m. in soluzione alcoolica. Per cristallizzazioni frazionate si ottennero tre porzioni di una sostanza cristallizzata in scagliette splendenti inquinate da una sostanza bruno-oleosa che venne eliminata per ripetute soluzioni in alcole ed altrettante riprecipitazioni con etere di petrolio. Tutte queste porzioni e per l'aspetto, e per il punto di fusione (254°) e per i risultati forniti dalle analisi dei cloroplatinati corrispondenti si dimostrarono come costituite da *cloridrato di dibenzilammina.* — Dalle soluzioni alcooliche od alcolo-petroliche madri si ricavò una sostanza resinosa bruna che fondeva sott'acqua, e dalla quale, applicando il processo seguito da Hantzsch e Weber (1) per la purificazione del rodanacetone, si giunse ad avere un residuo giallognolo, mediocremente solubile in acqua, difficilmente solubile in etere, insolubile negli acidi, solubile negli alcali caustici ed insolubile nel carbonato ammonico, fusibile attorno a 96°. — Non potemmo analizzare questo prodotto per difetto di materiale, ma noi tendiamo a credere che trattavasi di metilossitiazol.

Analoghi risultati avemmo trattando la dibenziltiourea col cloracetone a b. m. senza solvente, spossando con acqua, alcalinizzando con soda ed estraendo con etere nel modo menzionato sopra pel trattamento del prodotto d'azione di dimetiliourea e cloracetone. — Con questo stesso processo dalla difeniltiourea simmetrica e cloracetone ottenemmo la base fusibile a 138° che ottenne e descrisse il Taumann.

Azione della dibenziltiourea con bromacetofenone.

La soluzione alcoolica di queste sostanze fu svaporata a secco

(1) Berl. Berichte, t. XX, 3127.

a bagno-maria e il residuo, fatto cristallizzare frazionatamente dall' alcole assoluto, fornì nove porzioni, delle quali le prime cinque fondevano a 240-250°, la sesta cominciava a fondere a 180° e finiva verso 230° e le ultime tre fondevano a 71-72°. Dopo ricristallizzazioni opportune si ebbero due prodotti principali uno meno solubile bromurato azotato e non solforato, fusibile a 248-250° ed uno azotato e solforato, fusibile a 71-72°.

All'analisi queste sostanze fornirono i risultati seguenti:

I. gr. 0,3290 di sostanza fusibile a 71-72°, bruciata col processo Dumas e misurando l' azoto coll' azotometro Schiff, fornirono cc. 22° di azoto a 10° essendo la pressione ridotta a 0°=763,3 mm.

Cioè per 100 parti:

Azoto trovato 8,13 % .

Il rodanfenacetone richiederebbe :

Azoto 7,91 % .

II. gr. 0,290 di prodotto fusibile a 248-250° fornirono gr. 0,195 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,0829 di bromo.

Cioè in 100 parti:

Bromo 28,58

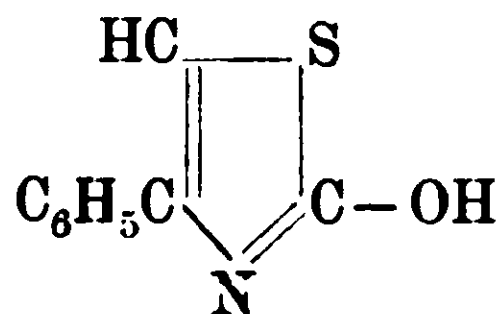
Il bromidrato di benzilammina che preparammo dalla dibenzilammina fonde a 250°, ha i caratteri della sostanza fusibile a 248-250° avuta nell' azione della dibenziltiourea asimmetrica col bromacetofenone e richiederebbe:

Bromo 28,77 %.

Per assicurarci maggiormente che il prodotto fusibile a 72° era del rodanfenacetone noi provammo a trasformarlo per ebollizione poco protratta con acido cloridrico concentrato in *cloridrato di carbamintioacetofenone* e per ebollizione prolungata in *α-fenil-μ-ossitiazol* e riuscimmo ad avere questi due prodotti di trasformazione con tutti i loro caratteri fisici e coi loro speciali punti di fusione cioè il *cloridrato di carbamintioacetofenone*

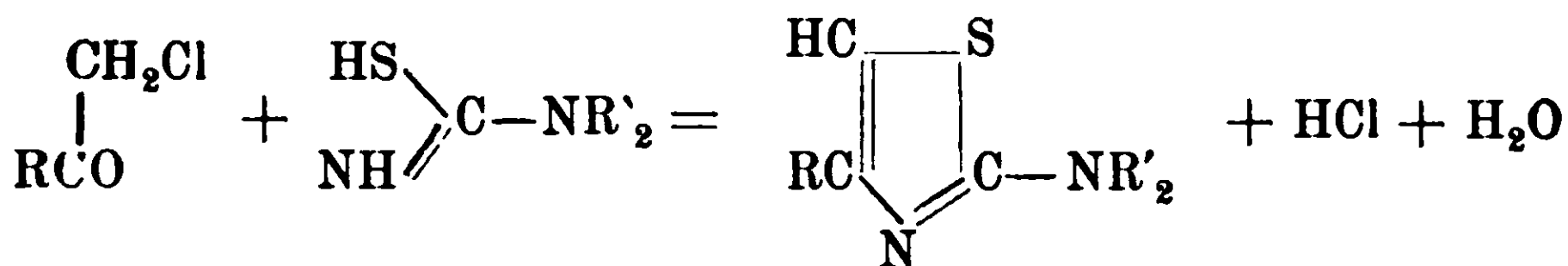
$$C_6H_5 . CO . CH_2SCO . NH_2 . HCl$$

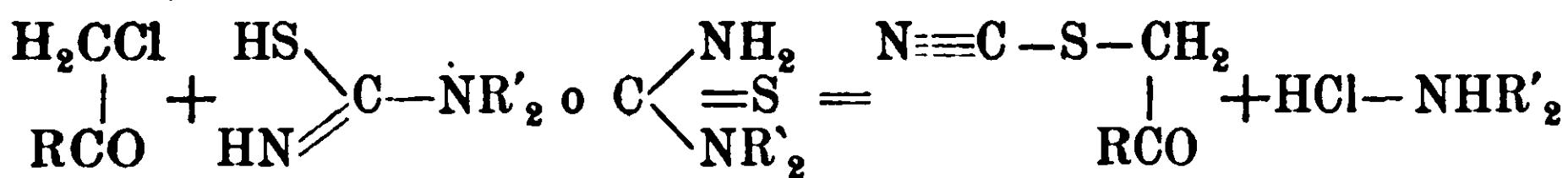
in aghetti fusibili a 175° ed il *fenilossitiazol:*

$$\begin{array}{c} HC \text{---} S \\ \| \quad\quad | \\ C_6H_5C \quad\quad C-OH \\ \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

in cristalli fusibili a 204°.

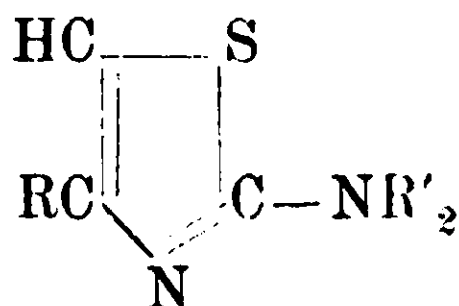
Le reazioni praticate con le tiouree asimmetriche dietilica e metilfenilica e il bromacetofenone condussero a risultati analoghi: si ottenne sempre come prodotto comune il composto fusibile a 72° che fu identificato col rodanacetofenone e pei caratteri fisici e per la sua trasformazione in fenilossitiazol.

Da tutti questi dati crediamo di poter dedurre che l'azione tra le tiouree disostituite asimmetriche e gli alogenochetoni piuttosto che nel senso aspettato ed indicato dalla equazione seguente:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ RCO \end{array} + \begin{array}{l} HS \diagdown \\ \quad\quad C-NR'_2 \\ NH \diagup\!\!\diagup \end{array} = \begin{array}{c} HC \text{---} S \\ \| \quad\quad | \\ RC \quad\quad C-NR'_2 \\ \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup \\ N \end{array} + HCl + H_2O$$

vada nel senso dell'altra equazione:

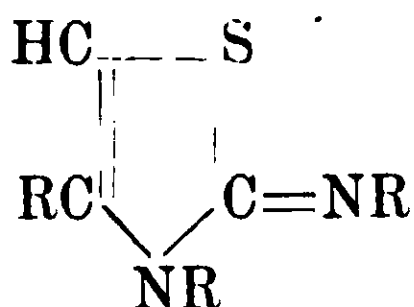
$$\begin{array}{l} H_2CCl \\ | \\ RCO \end{array} + \begin{array}{l} HS \diagdown \\ \quad\quad C-NR'_2 \\ HN \diagup\!\!\diagup \end{array} \text{ o } C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ =S \\ \diagdown NR'_2 \end{array} = \begin{array}{l} N\equiv C-S-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad RCO \end{array} + HCl-NHR'_2$$

Questo andamento della reazione sarebbe facilmente spiegabile se si fosse trattato dell' azione degli alogenochetoni sui rodanati delle ammine, e per parte nostra un dubbio su questo riguardo ci potrebbe restare relativamente alle reazioni coi composti dimetilici e forse anco diisoamilici, pei quali casi non siamo riusciti ad avere perfettamente esente dalla reazione dei tiocianati coi sali ferrici la tiourea corrispondente. Non è però così dei derivati benzilici, la cui tiourea non dava la reazione coi persali di ferro. Cosicchè in tale caso bisogna o ammettere che lungo l'azione con gli alogeno-chetoni la tiourea si trasformi in rodanato, od ammettere, il

he forse è più probabile, che i composti tiazolici della formola:

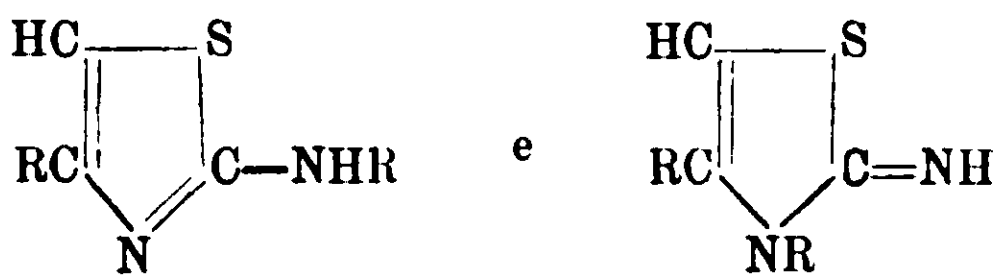
$$\begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C-NR'_2 \\ \quad\;\; \searrow N \swarrow \end{array}$$

non siano molto stabili, e che, non appena tendano a formarsi, reagiscano con l'acqua e forse più facilmente per la contemporanea presenza d'un idracido (ambidue prodotti di reazione) per dare origine all' ossiazol corrispondente od al suo isomero il rodanchetone.

Questo modo d' interpretare la reazione si accorda coi risultati ottenuti dal Traumann in quanto che questi operando in varii modi e malgrado ogni cautela non potè ottenere le vere tiazilammine disostituite.

E noi crediamo di non essere fuori delle probabilità col dire che la formazione delle dialchilimidotiazolinc

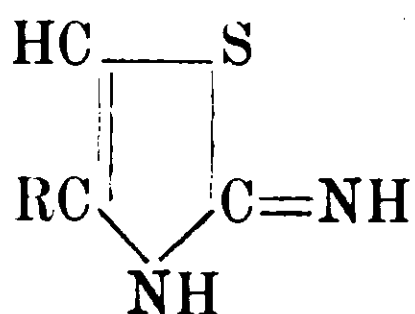
$$\begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C=NR \\ \quad\;\; \searrow NR \swarrow \end{array}$$

per la alchilazione delle tiazilammine monosostituste (esperienze di Hantzsch e Weber messe d'accordo coi risultati del Traumann) o dipenda dal fatto della instabilità delle tiazilammine disostituite, o dipenda dal fatto che la tiazilammina stessa non sia che *la diimidotiazolina* (1).

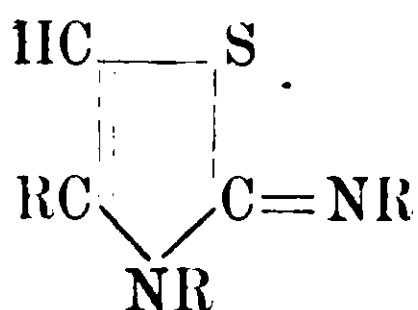
(1) Probabilmente l'isomeria tra veri monalcbilamidotiazoli e imidoalchiltiazoline non è espressa dalle relazioni indicate dalle formole.

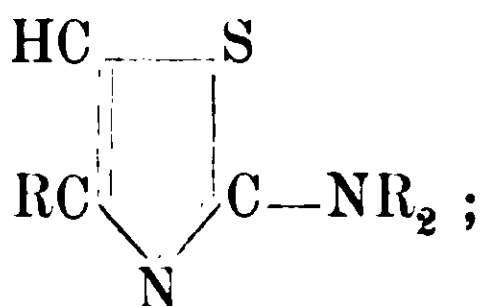
$$\begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C-NHR \\ \quad\;\; \searrow N \swarrow \end{array} \qquad e \qquad \begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C=NH \\ \quad\;\; \searrow NR \swarrow \end{array}$$

date da Traumann, ma dalle altre:

$$\begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C=NR \\ \quad\;\; \searrow NH \swarrow \end{array} \qquad \begin{array}{l} HC \text{---} S \\ \;\;\| \qquad\;\; | \\ RC \qquad C=NH \\ \quad\;\; \searrow NR \swarrow \end{array}$$

Ho già in corso delle esperienze per dimostrare che i rapporti indicati dalle ultime due formole sono i più probabili. P. S.

```
HC———S
 ||     |
RC      C=NH
   \  /
    NH
```

Infatti ammettendo questa formola per la tiazilammina si possono spiegare i fatti osservati da Hantzsch e Weber che secondo questi chimici servirebbero alla dimostrazione dell' esistenza d' un amidogruppo nella molecola, perchè la reazione con una molecola di ICH_3 si spiega ammettendo anco l'esistenza del gruppo NH; la reazione con due molecole di ICH_3 non prova l'esistenza del gruppo NH_2 avendo il Traumann dimostrato l'identità del prodotto così avuto da Hantzsch e Weber col suo dal cloracetone o dimetiltiourea simmetrica ed avendo quindi dimostrato per detto prodotto la costituzione.

```
HC———S
 ||     |
RC      C=NR
   \  /
    NR
```

invece di quella data da Hantzsch

```
HC———S
 ||     |
RC      C—NR2 ;
   \  /
    N
```

l'esistenza del ioduro di trimetiltiazolio si può spiegare egualmente ammettendo che uno dei due atomi d'azoto passi da tri a pentavalente, e crediamo più possibile che tale atomo d'azoto sia quello del nucleo tiazolico anzichè l' altro, perchè un fatto analogo si osserva nei composti piridici ai quali si somigliano molto i tiazolici, o perchè anco qui, come pel ioduro di etilpiridinio si ha la scomposizione del joduro quaternario con la potassa in base terziaria ed alcole (1), mentre d'ordinario i ioduri quaternarii normali reagiscono dando ioduro metallico e l'idrato quaternario.

In ultimo abbiamo i fatti dell' esistenza d'un acetilderivato che si spiega bene anco coll'ammissione d'un gruppo immidico, e del-

(1) Mem. di Hantzsch e Weber, Berl. Ber. t. XX, p. 3124.

l' esistenza d' un sodioderivato del composto acetilico che si può spiegare con la capacità di sostituzione che assumerebbe l'idrogeno del gruppo NH del nucleo tiazolico analogamente a quanto avviene pel pirrolo e derivati.

La formola data sopra da noi per la tiazilammina (sarebbe invece diimidotiazolina) spiegherebbe tutti i fatti noti, e darebbe inoltre ragione del fatto che Hantzsch e Weber (1) avevano osservato, che la α-metiltiazilammina non dà nè la reazione degl'isonitrili, nè la reazione dei senfoli che sono caratteristiche delle basi primarie.

Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova, dicembre 1890.

Sulla lupinidina del lupino bianco (Lupinus albus Lin.);

di G. CAMPANI e S. GRIMALDI.

(*Giunta il 12 febbraio 1891*).

Nel 1881 uno di noi pubblicò nel giornale l' *Orosi* una nota intitolata *Ricerche preliminare sul principio venefico dei semi di lupino comune* (*Lupinus albus L.*) (2), per le quali fu ottenuto un alcaloide liquido energicamente venefico, analogo a quello isolato da Eichhorn dai semi del Lupinus angustifolius e da Siewert e Beyer dai semi del Lupinus luteus, del quale all' autore non fu possibile determinare la composizione per mancanza di materiale preparato, ed altresì fino a quel tempo era rimasta dubbia la composizione degli alcaloidi ottenuti dai prenominati chimici tedeschi.

Neil' indicato anno e nei successivi, altri chimici si sono occupati degli alcaloidi esistenti nei semi delle varie specie di Lupinus fra i quali Bottelli, Massa e Raimondi in Italia, Taüber, Baumert, Max Hagen, Schulze e Steiger in Germania.

(1) Ivi, p. 3121.

(2) Vedi Orosi, Giornale di Chimioa, ecc. Firenze, 1881, fasc. I.

Per altro il chimico che ha fatto un' esatta distinzione di due alcaloidi esistenti nel Lupinus luteus è stato G. Baumert (2), fondandosi sulla separazione dei medesimi allo stato di cloroplatinati e sulla composizione dei cloroplatinati ottenuti.

Nel 1888 nell' *Orosi* pubblicammo l'articolo intitolato *Contribuzione alle conoscenze chimiche sui semi del Lupino bianco*, e, come ivi dicemmo, allo scopo di conoscere i principali materiali organici che vi accompagnavano gli alcaloidi per agevolarci la via per la separazione degli alcaloidi stessi. Dopo di che riprendemmo il lavoro di separazione degli alcaloidi, tenendo conto di ciò che era stato fatto innanzi a noi dai citati autori, e dopo avere sperimentato vari metodi, (nei quali a più riprese abbiamo agito su circa 90 chil. di semi di lupino bianco) quello che ci ha meglio corrisposto per ottenere la Lupinidina è stato il seguente.

In una batteria da estrazione si sono trattati in due volte, 11 chilogrammi di lupini, grossolanamente tritati da appcsito frangisemi, con alcole a 70° acidulato con acido cloridrico; dopo quattro giorni è stato separato l' alcole dai lupini, e vi è stato sostituito nuovo alcole contenente meno acido cloridrico del precedente; una operazione analoga è stata ripetuta una terza volta, perchè con questa si era conseguito l' esaurimento del principio amaro. Riuniti i liquidi si sono filtrati per carta, e poi sottoposti alla distillazione per recuperare l'alcole; è rimasto per residuo un liquido, denso come siroppo, di colore giallo-bruno, amarissimo ed acido. È stato questo neutralizzato con soluzione diluita di soda, poscia concentrato a bagno maria; ottenuto ciò il liquido assai denso è stato reso marcatamente alcalino con soluzione di idrato di potassio e quindi trattato con egual volume di etere etilico entro boccio a tappo smerigliato, sbattendo fortemente e reiteratamente la mescolanza per una giornata; separato con sifone a pressione l' etere sopra nuotante, vi si è aggiunta altra quantità di nuovo etere e dopo sbattimento e successive operazioni come sopra si è ripetuto il trattamento etereo per una terza volta. Contenendosi nel liquido etereo, oltre gli alcaloidi, la materia grassa e la materia colorante del lupino, vennero da questo estratti gli alcaloidi col mezzo di acqua acidulata con acido cloridrico e opportuno

(2) Liebig's Annalen, Bd. 225, 365, 1884.

sbattimento; dal liquido acquoso ottenuto, sempre acido e leggermente colorato in giallastro, furono di nuovo estratti gli alcaloidi, dopo separazione dei medesimi dall'acido colla soluzione di soda e potassa caustica, col mezzo dell' etere e relativo sbattimento. Da questa soluzione eterea, dopo averla filtrata, è stato recuperato l'etere per distillazione; il residuo fu poi completamente evaporato a bagno maria e in questa guisa si ottenne l' estratto alcaloidico sotto forma di materia oleosa, di colore giallo, a reazione marcatamente alcalina, di sapore amarissimo e di odore forte e pungente.

Allo scopo di sempre meglio separare gli alcaloidi delle materie estranee, venne disciolto questo estratto in acqua acidulata con acido cloridrico e poi precipitato con acido fosfomolibdico; dal precipitato ottenuto, dopo averlo lavato con acqua contenente acido fosfdmolibdico ed acido azotico, furono liberati gli alcaloidi mercè la barite caustica a caldo, e successiva azione dell'anidride carbonica. Dalla miseeJa del carbonato di bario e degli alcaloidi furono questi tolti, previo disseccamento, mediante l'alcole etilico assoluto, il quale all'evaporazione nel vacuometro lasciò un residuo di aspetto oleoso, coi caratteri qui sopra indicati.

Il trattamento col quale intendemmo isolare la lupinidina, che potesse essere contenuta nel residuo suddetto, si fu quello proposto dal Beyer (1), e così sciogliemmo quell' estratto di aspetto oleoso, in alcole assoluto, aggiungendovi tanto acido cloridrico da conferire al liquido una leggerissima reazione acida, quindi vi fu versato un soluto acquoso concentrato di cloruro platinico, evitando di questo l'eccesso. Si ottenne per ciò un copioso precipitato giallo anchina, che facilmente aderiva alle pareti del boccale e sulla bacchetta di vetro che serviva per agitare la massa. Abbandonato il tutto a se stesso, dopo 24 o meglio 48 ore, si notò che il precipitato si distingueva in due parti, in una inferiore apparentemente amorfa e viscosa, in una superiore cristallizza in mammelloni più o meno voluminosi e di colore rosso arancio; in capo a diversi giorni anco la parte che da principio era viscosa ed amorfa divenne solida e si trasformò in una massa di piccoli mammelloni solidi del colore indicato. Questi sono i caratteri che il Baumert asse-

(1) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **14**, 161.

gna al cloroplatinato di lupinidina, da lui ottenuto dal Lupinus luteus.

Ora per confermare la identità bisognava stabilire la composizione del nostro cloroplatinato mediante l'analisi elementare; ma prima di far ciò si è stimato necessario di purificare il cloroplatinato ottenuto e ciò mediante ripetute cristallizzazioni dal soluto in acqua bollente.

Per l'analisi elementare vennero scelti i più bei cristalli mammellonari, che dopo polverizzazione furono sottoposti a disseccamento in una stufa scaldata a 105°.

La combustione per la determinazione del carbonio e dell'idrogeno, fu eseguita col cromato di piombo nell'apparecchio consueto; per il dosamento dell'azoto venne adoperato il processo del Dumas modificato e colla sostituzione del carbonato di manganese a bicarbonato di sodio come sorgente dell'anidride carbonica; la determinazione dell'acqua di cristallizzazione fu eseguita sul cloroplatinato disseccato a 105°, previa eliminazione dell'acqua di idratazione a temperatura ordinaria sotto la campana pneumatica, munita di una vaschetta di acido solforico.

Gr. 0,2358 di sostanza fornirono gr. 0,1081 di H_2O e gr. 0,2442 di CO_2;

Gr. 0,3299 di sostanza diedero cc.: 14 di N, alla pressione di mm. 718,33 ed alla temperatura di 11°;

Gr. 0,3224 di sostanza fornirono gr. 0,0955 di platino;

Gr. 0,3114 di sostanza fornirono gr. 0,0173 di acqua di cristallizzazione.

Il cloro è stato valutato sulla quantità del platino ottenuto.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_8H_{15}N . HCl)PtCl_4 + 2H_2O$
C	28,24	28,94
H	5,08	4,83
N	4,77	4,22
Pt	29,62	29,88
Ch	32,33	32,13
H_2O	5,55	5,15

Questi dati coincidono con grande approssimazione a quelli ot-

tenuti dal Baumert, come si rileva dalla appressa nota (1).

Quindi non vi ha dubbio che nel Lupinus albus esiste la Lupinidinn; resta ora a noi il desiderio di confermare la presenza anco della Lupinidina, già annunziata da Bottelli (2), ma non dimostrata per mezzo della composizione elementare.

Dal cloroplatinato di lupinidina abbiamo voluto ripristinare l'alcaloide, perciò abbiamo preso una porzione del cloroplatinato puro, lo abbiamo sciolto in acqua calda, e quindi sottoposto a una corrente di gas solfidrico, mantenendo sempre assai caldo il liquido. In questa guisa il platino si è separato allo stato di solfuro e nel liquido è rimasto il cloridrato di lupinidina; da questo col mezzo della soda e dell'etere abbiamo ottenuta la lupinidina in soluzione eterea, quindi coll' evaporazione di questo soluto è rimasta libera la lupinidina.

Questa Lupinidina $C_8H_{15}N$ appena ottenuta è un liquido denso, oleoso, di color giallo limone chiaro, di odore penetrante con qualche analogia a quello della coniina, di sapore amarissimo e pungente, di reazione fortemente alcalina; solubilissima nell'alcole, col quale dà un liquido limpido; poco solubile in etere; nell' acqua è solubile, ma offre un liquido opaco e che presenta marcato l'odore di lupino cotto. Esposta all' aria la lupinidina si inspessisce e si colora in un giallo bruno. Se appena preparata si rinchiude in un tubo saldato, si mantiene tutta limpida per pochi giorni, trascorsi i quali si manifestano qua e là dei piccoli gruppi di cristalli bianchi, quasi aghiformi, che in progresso di tempo vanno aumentando tanto da occultare talora la parte liquida.

Questo fatto per noi può spiegarsi ammettendo, come fa Baumert, riguardo al *Lupinus luteus*, la coesistenza anco nel seme del *Lupinus albus*, di una Lupinidina anidra e liquida, e di una Lupini-

(1)

	trovato	calcolato
C	28,66	28,94
H	5,07	4,83
N	4,40	4,22
Pt	29,95	29,88
Ch	31,94	32,13
H_2O	5,32	5,15

Annalen der Chemic, Bd. [illegible], 325, 1884.

(2) Boll. Scienze Mediche di Bologna, serie VI, vol. VII, anno 1881.

dina idrata ($C_8H_{15}N$, H_2O) e cristallizzabile, a somiglianza di ciò che si verifica nei frutto del Conium maculatum, nel quale si rinvengono la Coniinà ($C_8H_{17}N$) e la Conidrina ($C_8H_{17}N$, H_2O); questa questione si potrà risolvere, come dice Baumert, quando sarà possibile ottenere una quantità tangibile di Lupinidina idrata, e aggiungiamo noi affatto scevra da quella anidra.

Per l'azione fisiologica abbiamo ricorso alla gentilezza e competenza del chiar.mo Prof. Bufalini, al quale abbiamo somministrata una soluzione titolata del cloridrato di lupinidina, ripristinata dal cloroplatinato. Ecco le risultanze che l' egregio fisiologo ci ha comunicate: " 1/2 cc. di soluzione di cloridrato di lupinidina fornitami, ha portato rapidamente (in poche ore) la morte delle rane con fenomeni di paralisi generale (perdita di eccitabilità dei nervi motori e dei muscoli e poi del cuore). È da notare che colla lupinidina d'indebolimento ed il rallentamento dei moti del cuore, si presenta sempre dopo che già è depressa la eccitabilità dei nervi motori e la contrattilità dei muscoli. Questi resultati avuti colla lupinidina non differiscono sostanzialmente da quelli già ottenuti, con preparati del Prof. Campani, dall' Albertoni e dal Luciani, ai quali io pure avevo assistito. (1) "

Siena, Laboratorio chimico della R. Università, Decembre 1890.

Intorno alla teoria della dissociazione elettrolitica; nota di GIACOMO CIAMICIAN.

(*Giunta il 15 febbrajo 1891*).

Le eccezioni che gli elettroliti fanno alla legge di Raoult hanno indotto l' Arrhenius a sviluppare una teoria la quale oltre ad indicare le ragioni di questo eccezionale comportamento, serve nel tempo stesso a chiarire molte parti della fisico-chimica, le quali presentavano notevoli difficoltà ad una soddisfacente spiegazione.

(1) V. opuscolo citato sul " Principio venefico dei semi di lupino comune " ecc. 1881.

Secondo le vedute d'Arrhenius le molecole degli elettroliti si troverebbero in soluzione acquosa in uno stato diverso da quello in cui si trovano le molecole dei corpi che non trasmettono la corrente elettrica, e questa differenza consisterebbe nell'essere le molecole degli elettroliti scisse nei loro singoli joni.

Intorno alla maggiore o minore probabilità d'una simile supposizione, ogni discussione dal punto di vista *puramente* chimico promette di riuscire poco proficua, perchè non avendosi presentemente nozioni esatte sullo stato dei corpi in soluzione, non si può accampare nessun'argomento *assolutamente* decisivo in prò o contro alla nuova teoria. — Io ammetto perciò volentieri che le deduzioni termodinamiche sieno più concludenti d' ogni tentativo di spiegazione basato sulle teorie molecolari, ma pure credo che, considerando la dissociazione elettrolitica da un punto di vista, che permetta di farla entrare nel campo degli ordinari processi chimici, si possa rispondere a molte delle obbiezioni che le sono state mosse in questi ultimi tempi (1) e si riesca a renderla più facilmente accettabile alla maggioranza dei chimici.

Non posso fare a meno d' accennare che le idee, che svolgerò nella presente nota, acquistarono maggiore importanza in seguito ad una discussione epistolare ch' ebbi in proposito coll' illustre Prof. Ostwald di Lipsia, e che egli contribuì perciò per molta parte al loro attuale sviluppo.

I.

La dissociazione elettrolitica ha luogo segnatamente nelle *soluzioni acquose*, in altri solventi anche gli acidi molto energici sono deboli conduttori della corrente elettrica. Va notato però, che gli altri liquidi e segnatamente i solventi organici si comportano in modo assai diverso l' uno dall' altro, perchè sebbene in tutti la conducibilità sia assai piccola, pure non è la stessa in differenti solventi. Dalle interessanti esperienze di Kablukoff (2) mi sembra risultare, che i composti i quali hanno una costituzione simile a

(1) Vedi segnatamente S. U. Pickering. Phil. Magazine (5) **29**, 490 e J. Traube Berl. Ber. **23**, 3519.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie **4**, 429.

quella dell'acqua esercitano sugli elettroliti una analoga influenza. Pare che le soluzioni in alcool metilico possiedano una conducibilità che più si avvicina a quella dei liquidi acquosi; nelle soluzioni eteree essa è assai più piccola, ma è però cinque volte maggiore di quella di soluzioni nel xilolo della stessa concentrazione. La conducibilità dipende anche dalla natura dei radicali alcoolici contenuti nelle molecole del solvente.

Le belle ricerche del Menschutkin (1) conducono, a quanto sembra, ad analoghe conclusioni. — Egli determinò la velocità di reazione nelle azioni dei joduri alcoolici sulle ammine terziarie e trovò che questa dipende in sommo grado dalla natura del solvente. Anche in questi fenomeni gli alcooli ed i loro derivati si mostrano maggiormente attivi, inquantochè la velocità di reazione raggiunge i più alti valori impiegando per solventi gli alcooli, i chetoni e gli eteri composti, mentre è piccola nelle soluzioni di idrocarburi. Del resto lo stesso Menschutkin non mancò di mettere in rilievo l' analogia dei fenomeni da lui studiati, con le osservazioni del Kablukoff.

Dai fatti noti finora mi sembra perciò potersi ammettere, che la dissociazione degli elettroliti in soluzione, avvenga in seguito ad un'azione specifica del solvente sul corpo disciolto.

II.

Se si cerca di rendersi ragione in qual modo l' *acqua*, che per questi fenomeni ha la maggiore importanza, determini la dissociazione degli acidi energici, delle basi forti e dei sali, si deve a mio credere tenere sempre presente il fatto, che l' acqua rispetto a questi corpi non è una materia indifferente. Gli acidi e le basi hanno per l' acqua una notevole affinità, quasi essa assumesse verso queste sostanze i caratteri d'una debole base o d'un debole acido, come lo dimostra l' esistenza di numerosi idrati. Rispetto ai sali di acidi deboli o di deboli basi, l'acqua è un potente agente di scomposizione, perchè produce le cosidette azioni idrolitiche. — Nei sali, che si chiamano stabili, l' acqua non è in grado di

(1) Ibid. **5**, 588; **6**, 41.

determinare una scomposizione come per esempio la seguente:

$$KCl + H_2O = KOH + HCl \quad ,$$

perchè una molecola d' acqua venendo in contatto con una molecola del sale, non riesce a produrre la doppia decomposizione. L' azione dell' acqua sui sali non deve perciò ritenersi nulla, nè devesi sopra tutto credere che le loro molecole si trovino in soluzione acquosa in uno stato simile a quello, che si verifica quando la materia è ridotta in vapore senza avere subìto decomposizione. Si può al contrario ammettere, che quando, come avviene segnatamente nelle soluzioni diluite, le molecole saline si trovano circondate da un grande numero di molecole d'acqua, queste esercitino un' azione sui joni di cui quelle si compongono. Il risultato di questa influenza sarà una tensione, diretta a scindere la molecola salina nella parte elettropositiva ed in quella elettronegativa, che avrà effetto, quando le molecole d'acqua, in forza del loro numero, saranno arrivate a rompere il legame fra i joni della molecola del corpo disciolto. In questo processo le *molecole d' acqua non si scindono*, ma circondano *intere* da ogni lato le frazioni della molecola salina, in uno stato che potrebbe dirsi di *polarizzazione*, perchè rivolgono le une il loro atomo d' ossigeno al metallo, le altre l'idrogeno al jone negativo.

Un'azione dei joni liberi sull'acqua non può avere luogo, perchè anzitutto ciò viene impedito dalle cariche elettriche, che essi assumono al momento della scissione elettrolitica, ed inoltre la scomposizione dell'acqua sarebbe senza effetto, perchè come fa giustamente osservare l' Ostwald (1), i composti che verrebbero così a formarsi, si troverebbero nelle stesse condizioni del composto primitivo.

Ciò che vale pei sali può ripetersi ugualmente per gli acidi e per le basi, anche questi composti subiscono la dissociazione elettrolitica in soluzione acquosa, per una analoga azione dell' acqua sulle loro molecole.

(1) Vedi il suo discorso, tenuto nello scorso settembre alla riunione dei naturalisti e medici tedeschi a Bremen, dal titolo " Altes und neues in der Chemie. " Leipzig. F. C. W. Vogel, pag. 14.

L'effetto degli altri solventi, che hanno una costituzione simile a quella dell' acqua, è del pari facile ad intendersi, dopo ciò che ho detto, senza che sia mestieri di ulteriori spiegazioni.

I composti che subiscono la dissociazione elettrolitica devono essere quelli che *reagiscono* facilmente, perchè i loro joni possono venire disgiunti già per azione dell' acqua; perciò è naturale che gli acidi più energici e le basi più forti sieno le sostanze in cui più largamente si manifesta la dissociazione elettrolitica.

III.

Arrhenius (1) ha cercato di determinare gli effetti termici della dissociazione elettrolitica servendosi delle formole, che sono state sviluppate per la dissociazione delle materie gassose, e vi applicò i dati numerici derivati dalle conducibilità elettriche, misurate a differenti temperature, delle soluzioni di elettroliti. Secondo un lavoro, più recente, di Krannhals (2) i calcoli di Arrhenius sarebbero però poco attendibili e perciò non credo utile valermene nella presente discussione.

Se si ammette che la dissociazione elettrolitica sia il risultato dell' azione dell' acqua sulle molecole del corpo disciolto, è facile intendere, che l'effetto termico sarà sempre relativamente piccolo e potrà risultare *positivo* o *negativo*. Gli acidi e le basi sciogliendosi nell' acqua producono in principio, sovente uno sviluppo di calore per la formazione di idrati, cioè delle combinazioni delle molecole intere dell'acido o della base con quelle dell'acqua; queste poi compiono la scissione elettrolitica probabilmente con un fenomeno termico meno sensibile, perchè la quantità di energia necessaria alla dissociazione non sarà molto diversa da quella che si renderà libera nella unione dei joni con le molecole d' acqua. In altri termini il fenomeno potrà compiersi con assorbimento o con sviluppo di calore. In questo modo si potrebbe rispondere alle obbiezioni di S. U. Pickering (3) e di J. Traube (4), che ritengono

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie IV, 96.
(2) Ibid. V, 250.
(3) Phil. Magazine (5), **29**, 490.
(4) Berl. Ber. **23**, 3519.

l'ipotesi di Arrhenius in contraddizione con i principi fondamentali della termochimica.

In quanto alle altre osservazioni fatte segnatamente da questo ultimo, credo che alcune trovino soddisfacente spiegazione nelle vedute esposte in questa nota; a tutte naturalmente non spetta a me il rispondere, anche per non prevenire l' Arrhenius e l'Ostwald, che potranno farlo con autorità ben maggiore della mia.

IV.

La supposizione ch'io propongo di fare per spiegare i fenomeni della dissociazione elettrolitica non mi sembra contraria ai concetti fondamentali delle teorie molecolari. Se si ammette che le molecole *intere* possano, come gli atomi, riunirsi fra loro più o meno intimamente in aggruppamenti più o meno complessi, non v' è ragione, pare a me, di negare alle frazioni di molecole, ai joni, la facoltà di unirsi anche con molecole intere. Inoltre è generalmente accettata la teoria di Williamson e Clausius, per cui anche fra le molecole d'uno stesso corpo può avvenire un continuo scambio delle particelle che le compongono. Ora dati questi concetti fondamentali, segue quasi spontanea la supposizione della esistenza di joni liberi negli elettroliti. — Fra le molecole di questi corpi avviene, quando le circostanze lo concedono, un continuo scambio di joni. Se le molecole sono libere nei loro movimenti, e non soggette alle loro reciproche influenze o a quelle di altri corpi, negli urti potrà avvenire uno scambio di joni, senza che questi rimangano liberi, perchè nulla impedirà che la frazione positiva d' una data molecola s' incontri e si riunisca con quella negativa d'un'altra. Questa è la forma d'equilibrio d'un'elettrolita allo stato gassoso, oppure in soluzione d' un liquido *perfettamente indifferente* (1). — La cosa è invece diversa quando l'elettrolita si trova allo stato solido o liquido oppure disciolto in un solvente, che esercita un'azione sulle molecole del corpo, che tiene in soluzione. In quest'ultimo caso, che si verifica segnatamente nei liquidi acquosi, le parti delle molecole dell'elettrolita subiscono un'azione

(1) Sarà probabilmente difficile trovare un solvente che non eserciti assolutamente nessuna azione sui joni; a quanto sembra i solventi più indifferenti sarebbero gli idrocarburi.

che tende a separarle, e quando sono disgiunte, la stessa influenza ne impedisce o ritarda la riunione. — Non bisogna però credere che i joni abbiano movimenti liberi, indipendenti l'uno dall' altro, sembra anzi che sieno vincolati sensibilmente dalle polarità elettriche (1), che si manifestano all'atto della scissione, in modo che ogni molecola dissociata, a seconda se trattasi d' un' elettrolita binario, ternario ecc., viene a formare, in certo modo, una doppia, tripla o multipla, le di cui parti possono muoversi in direzioni differenti soltanto quando il liquido è attraversato da una corrente elettrica.

V.

Anche la conducibilità elettrica nei sali solidi e fusi si può spiegare con l'ajuto delle vedute ora esposte. Anche nei sali solidi e fusi, che conducono la corrente, si deve ammettere l'esistenza di joni liberi (2), perchè anche in questo caso è esclusa la conducibilità che chiamasi metallica. Per intendere la possibilità dell' esistenza di joni liberi negli elettroliti solidi e fusi, basta ammettere che fra le loro molecole, massime se la temperatura è abbastanza elevata, avvenga uno scambio di joni, ciò che io credo assai probabile perchè fra sali allo stato solido possono compiersi molte azioni chimiche. Ora data questa mobilità delle frazioni positive e negative delle molecole, s'intende di leggieri, che non sempre i joni d'una molecola potranno riunirsi con quelli provenienti da un' altra. Nei solidi e nei liquidi le molecole sono soggette in alto grado a reciproche influenze e se si ammette che anche le frazioni di molecola subiscano l' azione delle molecole intere, si comprende come le prime al momento in cui si separano possano rimanere circondate dalle seconde, quando cioè queste abbiano una temperatura inferiore e perciò una minore mobilità dei loro joni. Si formeranno nella massa degli aggruppamenti, simili a quelli che esistono nelle soluzioni acquose, con la differenza che i joni si troveranno circondati da molecole intere e *polarizzate* dello stesso elettrolita.

(1) Vedi anche Ostwald: " Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände. " Zeitschrift für phys. Chemie VI, 80.

(2) Vedi segnatamente: L. Graetz, Annalen der Physik. [2], **40**, 18.

La conducibilità elettrica dei sali solidi aumenterà con la temperatura, perchè questa accresce in genere i movimenti molecolari ed intramolecolari, ma potrà altresì raggiungere un limite massimo, quando la forza viva delle molecole incomincerà a rendere fra loro troppo facile lo scambio dei joni. Allo stato di vapore, avendo le molecole acquistato una quasi completa indipendenza, non esisteranno che assai radi i joni liberi e la conducibilità dovrà diminuire in proporzione.

Bologna, dicembre 1890.

Sopra l'etere tenoilpiruvico;

Nota di ANGELO ANGELI.

(Giunta il 17 febbraio 1891)

In una precedente comunicazione (1) ho dimostrato che l'α-acetilpirrolo si può condensare con l'etere ossalico, per formare l'etere dell'acido pirroilpiruvico, ed ho fatto notare inoltre come questa sostanza nel suo comportamento, si scosti alquanto dai corrispondenti derivati della serie grassa ed aromatica. Proseguendo queste ricerche, nell' intento principalmente di comparare i derivati delle differenti serie, ho trovato che anche i chetoni del tiofene si prestano bene a queste reazioni. Infatti l' acetotienone si condensa facilmente con l'ossalato bietilico, in presenza di etilato sodico, per formare l'*etere etilico dell'acido tenoilpiruvico.*

Sopra gr. 6,3 di acetotienone, mescolati ad una soluzione di gr. 1,2 di sodio in circa 15 volte il suo peso di alcool assoluto, vennero versati poco a poco ed agitando vivamente la massa gr. 7,8 di ossalato bietilico. Dapprincipio il miscuglio va facendosi più fluido, man mano però che si aggiunge l'ossalato, assume un colore giallo bruno e si fa sempre più denso, tanto che alla fine dell'operazione si è costretti a rimescolare con bacchetta di vetro. In pochi minuti il tutto si è rappreso in una massa quasi completamente solida,

(1) Gazzetta Chimica XX, 753.

d'un giallo di zolfo. Dopo alcune ore di riposo, si tritura il prodotto con un po' di etere, col quale alla fine viene ripetutamente lavato alla pompa. L' etere di lavaggio passa leggermente colorato, e tiene sciolta piccola quantità di una sostanza giallognola. La massa polverizzata viene sciolta in acqua fredda, e la soluzione, leggermente colorata in giallo, acidificata con acido acetico. Il liquido dapprima s'intorbida fortemente e poi depone una notevole quantità di piccoli cristalli. Il prodotto in tal modo ottenuto si ricristallizza dall'etere petrolico. Se l'operazione è ben condotta, si ha un rendimento che corrisponde a circa il 90 % di quello richiesto dalle relazioni stechiometriche.

Il prodotto puro si presenta in grandi prismi d' un giallo citrino, che fondono a 42°.

All'analisi si ebbero numeri, che conducono alla formola:

$$C_{10}H_{10}O_4S$$

I. gr. 0,1770 di sostanza diedero gr. 0,3450 di CO_2 e gr. 0,0718 di H_2O;

II. gr. 0,2328 di sostanza diedero gr. 0,4572 di CO_2 e gr. 0,0964 di H_2O;

III. gr. 0,3345 di sostanza diedero gr. 0,3402 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	53,15	53,56	—	53,10
H	4,50	4,60	—	4,42
S	—	—	13,84	14,16

La sostanza è quindi l'etere tenoilpiruvico formatosi secondo la equazione:

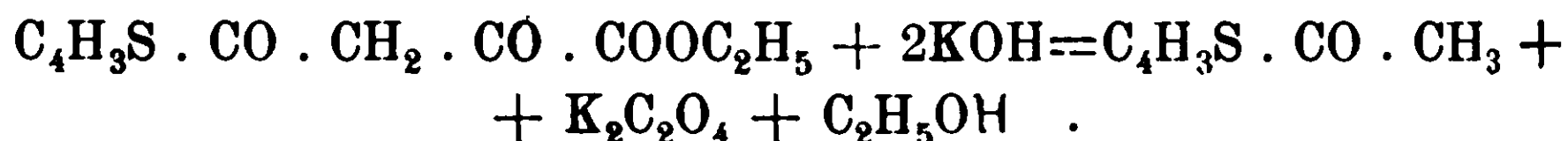
$$C_4H_3S . CO.CH_3 + (COO.C_2H_5)_2 = C_4H_3S.CO.CH_2CO.COOC_2H_5 + C_2H_6O$$

Questo etere è molto solubile nell'alcool, benzolo e cloroformio; meno solubile assai nell'etere petrolico. Da tutti questi solventi si separa in magnifici cristalli. Con acido solforico concentrato ed isatina si colora in azzurro-violaceo. Trattando la soluzione alcoolica con acetato di rame, si produce un abbondante precipitato cristallino, verde-chiaro, del sale ramico dell'etere.

Con cloruro ferrico, dà un'intensa colorazione rosso-scura, come fanno la maggior parte delle sostanze che contengono il gruppo $-CO-CH_2-CO-$.

È però da notarsi che l'etere pirroilpiruvico con cloruro ferrico si colora in verde.

Trattando con soda o potassa si scinde immediatamente in acetotienone ed in acido ossalico:

$$C_4H_3S . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5 + 2KOH = C_4H_3S . CO . CH_3 + K_2C_2O_4 + C_2H_5OH$$

Azione dell'acido solforico sull'etere tenoilpiruvico.

Questo etere si scioglie con facilità, specialmente per leggero riscaldamento, nell'acido solforico. Riscaldando gr. 5 di etere con circa 40 gr. di acido solforico concentrato per alcuni minuti a bagno maria, il liquido dapprima giallo, va colorandosi sempre più intensamente, tanto che alla fine diviene bruno scuro. Si versa quindi in molta acqua fredda, da cui immediatamente si separa un precipitato abbondante costituito da piccolissimi cristalli, colorati in roseo. Lavato con molt' acqua e ricristallizzato dall'alcool diluito è ancora però molto colorato; allo scopo di purificarlo venne disciolto in etere acetico e precipitato con etere petrolico. Ripetuta parecchie volte questa operazione, venne finalmente ricristallizzato un' ultima volta dal benzolo bollente. Si ottiene così un prodotto, che cristallizza in aghettini leggermente colorati in giallo.

All'analisi, diede numeri che corrispondono all'*acido tenoilpiruvico:*

$$C_4H_3S . CO . CH_2 . CO . COOH$$

Gr. 0,1660 di sostanza diedero gr. 0,2945 di CO_2 e gr. 0,0476 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	48,38	48,48
H	3,18	3,03

Si vede quindi che l'acido solforico in questo caso non ha fatto che saponificare l'etere primitivo.

Riscaldato in tubicino, questo acido, verso 150° si colora in giallo intenso; verso 170° diviene rosso bruno ed a 180° fonde con sviluppo gassoso.

L' acido tenoilpiruvico è molto energico, si discioglie con effervescenza nei carbonati alcalini e da queste soluzioni non viene messo in libertà dall'acido acetico; l'acido cloridrico lo separa sotto forma di precipitato molto voluminoso; non è molto solubile nell'acqua, poco solubile nel benzolo e nel cloroformio, quasi insolubile nell'etere petrolico; si scioglie invece facilmente nell'alcool e nell'etere acetico. La sua soluzione alcoolica od acquosa si colora intensamente in rosso per aggiunta di cloruro ferrico.

La soluzione del sale ammonico, che è leggermente colorata in giallo, ha il seguente comportamento con le soluzioni metalliche:

nitrato d'argento, precipitato giallo citrino;

cloruro mercurico, precipitato bianco, solubile a caldo; per raffreddamento il liquido diventa denso ed opalescente;

acetato di piombo, precipitato giallo chiaro, poco solubile a caldo;

solfato di rame, precipitato verde, che riscaldando si discioglie in gran parte; per raffreddamento si separa cristallizzato;

nitrato di bario, precipitato bianco giallastro;

cloruro ferrico, precipitato rosso scuro, che per riscaldamento passa al bruno.

Per azione degli alcali, anche questo acido viene decomposto in acetotienone ed in acido ossalico. Questo modo di agire degli alcali, anche sull' etere corrispondente non permette di ottenere l'acido per saponificazione. Nello stesso modo si comportano anche gli eteri acetilpiruvico e benzoilpiruvico, i cui acidi si sono potuti ottenere soltanto per via indiretta. L' etere pirroilpiruvico, come ho fatto vedere recentemente, dà per azione dei carbonati alcalini o dell'ammoniaca l'anidride immimica dell'acido corrispondente.

Azione dell' idrossilammina sull' etere tenoilpiruvico.

L' etere tenoilpiruvico venne riscaldato in soluzione alcoolica a bagno maria con circa due volte il suo peso di cloridrato d'idrossilammina. Dopo circa $^1/_2$ ora di ebollizione si scaccia la maggior

parte dell'alcool, e dal liquido bianco e lattiginoso, per raffreddamento, si separa un olio denso, che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina.

Venne lavato con molt' acqua e ricristallizzato dall' alcool. Si ottengono così grandi cristalli incolori, che fondono a 48°. Questa sostanza è molto solubile nell'alcool, benzolo e cloroformio. Si colora in giallastro con isatina ed acido solforico e non dà la reazione di Laubenheimer.

All'analisi diede numeri che concordano con la formola:

$$C_{10}H_9NO_3S \quad .$$

Gr. 0,3236 di sostanza diedero gr. 0,3450 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
S	14,64	14,35

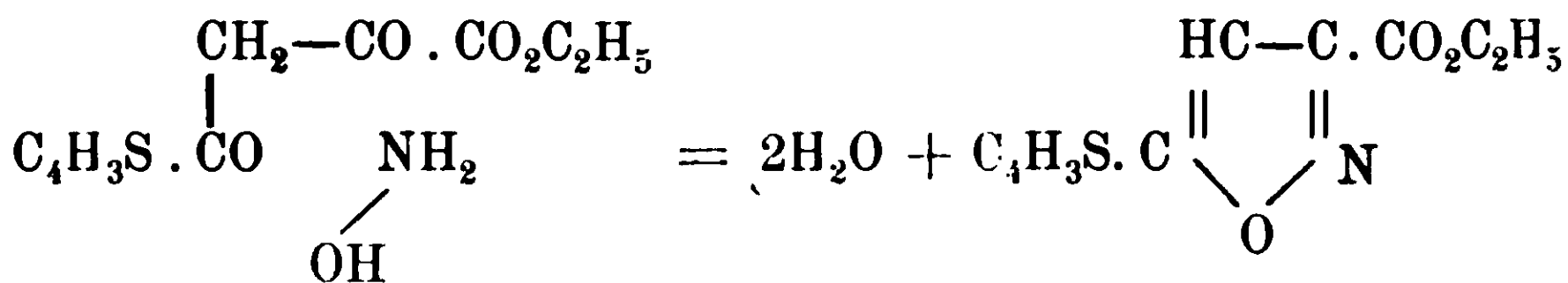
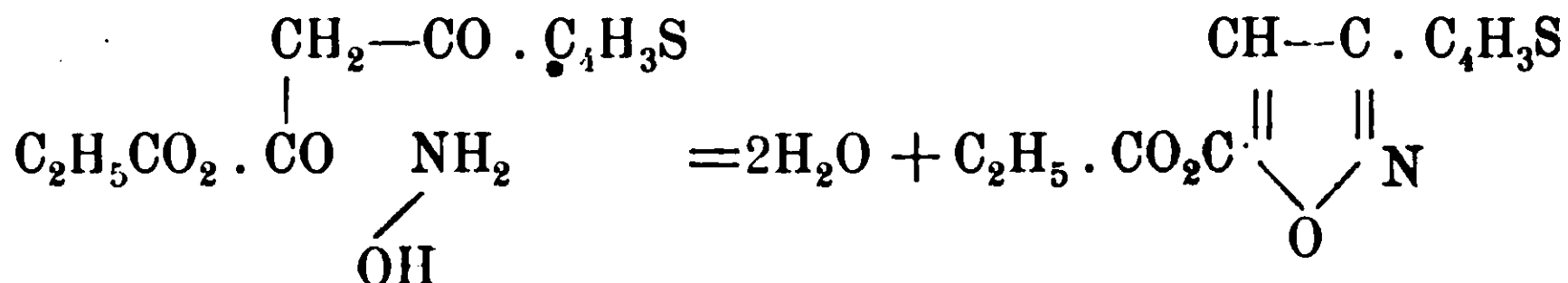
La composizione di questa sostanza corrisponde quindi a quella dell'anidride di una monossima dell'etere tenoilpiruvico:

$$C_{10}H_{10}O_4S + NH_2OH = C_{10}H_0NO_3S + 2H_2O \quad .$$

Si tratta evidentemente di un etere isosazolico che può avere una delle due seguenti formole:

```
          CH2—CO . CO2C2H5                         HC—C . CO2C2H5
          |                                          ||   ||
C4H3S . CO       NH2          = 2H2O + C4H3S. C  \ /  N
                /                                    O
              OH
```

oppure

```
           CH2—CO . C4H3S                          CH—C . C4H3S
           |                                         ||   ||
C2H5CO2 . CO      NH2        =2H2O + C2H5 . CO2C  \ /  N
                 /                                   O
               OH
```

Questo etere viene facilmente saponificato dagli alcali. Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione giallo chiara; aggiungendo a questa soluzione una goccia di bicromato potassico si ottiene una magnifica colorazione violetta.

L' etere tenoilpiruvico è una sostanza che può subire svariate trasformazioni e dare origine a numerosi derivati, lo studio dei quali verrà continuato in questo laboratorio.

Bologna. Laboratorio di chimica generale. 21 febbrajo 1891.

Sopra un nuovo metodo di misura delle forze elettromotrici e delle resistenze elettriche;

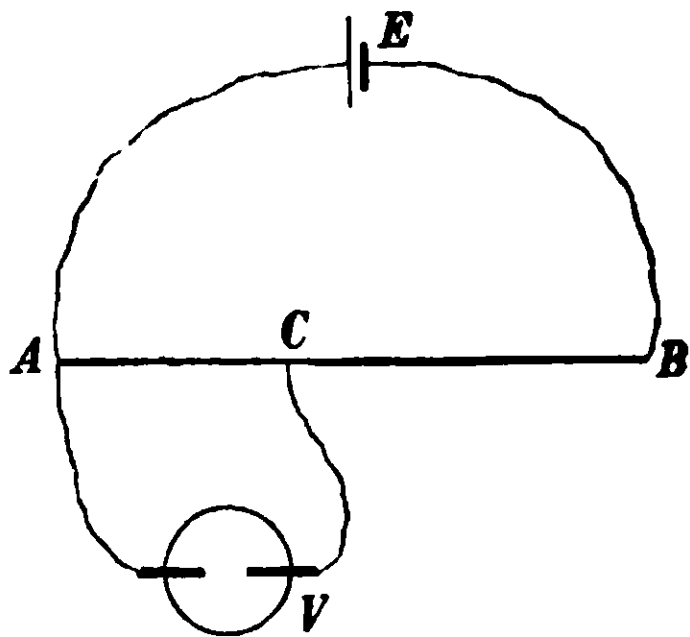
Nota di STEFANO PAGLIANI.

(*Giunta il 22 marzo 1891*).

Misura delle forze elettromotrici.

I metodi che finora si hanno per la misura dello forze elettromotrici richiedono l'uso di un elettrometro oppure di un galvanometro. In quello che propongo in questa nota si applica il fenomeno della decomposizione elettrolitica.

Esso è fondato sul seguente principio. Si determina il rapporto fra la forza elettromotrice necessaria alla decomposizione di un dato elettrolito ed una forza elettromotrice nota, quindi il rapporto fra la prima forza elettromotrice e quella che si tratta di misurare. Si potrà quindi avere il rapporto fra questa e quella nota. La determinazione di tali rapporti si fa nei due casi prendendo sopra un circuito, percorso da una corrente prodotta dalla forza elettromotrice di confronto, due punti la cui differenza di potenziale sia tale, che, unendoli agli elettrodi di un voltametro, la decomposizione elettrolitica abbia luogo.

Si abbia un elettromotore E di forza elettromotrice nota, oppure a determinarsi, un conduttore A B, di resistenza nota, e tanto grande che rispetto ad essa sia praticamente trascurabile la resistenza dell'elettromotore, costituito da un reostato e percorso dalla corrente prodotta dalla forza elettromotrice, a confrontarsi, ed unito all' elettromotore da conduttori

di resistenza trascurabile. L' estremità A sia unita con uno degli elettrodi dell'apparecchio elettrolitico V, mentre l'altro elettrodo può essere messo in comunicazione con un punto C del conduttore AB tale che per la differenza di potenziale fra A e C si abbia la decomposizione dello elettrolito. Essendo nota la resistenza del tratto AC e quella di tutto il conduttore AB, si avrà il rapporto fra la forza elettromotrice di riferimento e quella a confrontarsi.

In pratica riesce più comodo tenere fissa la resistenza del tratto AC, dare inizialmente ad AB una resistenza tale che non si abbia decomposizione, e poi diminuire a poco a poco quest' ultima resistenza fino a che si abbia decomposizione, oppure viceversa dare ad AC una resistenza tale che si abbia decomposizione, e poi andarla crescendo fino a che più non si osservi. La scelta dell'uno o dell'altro modo dipende dal reostato di cui si dispone.

Si potrebbe allo scopo adottare un qualunque elettrolito, ma in pratica conviene sceglierne uno tale che sia possibile riconoscere la più piccola quantità di uno dei joni che venga messa in libertà, per poter dare al voltametro una resistenza molto grande, tale che non si possano avere variazioni nella sensibilità del metodo, col variare delle altre resistenze.

A tale scopo ho scelto come elettrolito il joduro potassico. Nella sua decomposizione si mette in libertà del jodio, di cui minime traccie si rendono visibili colla nota reazione dell'amido. È questa stessa decomposizione e reazione che il Davy applicava nel 1839 a'la telegrafia. Questa reazione ha poi ancora qualche altro vantaggio a cui accennerò dopo.

L' apparecchio elettrolitico è costituito semplicemente da un tubo di vetro chiuso inferiormente da un tappo portante un filo di rame che serve di catodo, e superiormente da un altro tappo, entro al quale scorre un tubetto di vetro, in cui è introdotto un filo di platino, del diametro di mm. 0,25 circa, che ne esce per breve tratto dalla estremità inferiore, che si chiude alla lampada. Questo filo di platino serve di anodo, ed a esso si porta il jodio. Nel tubo si introduce una soluzione di ioduro potassico (al 25 $^{0}/_{0}$ p. es.) alla quale si aggiunge un po' di salda d'amido. La decomposizione del joduro è accusata dalla colorazione violacea visibilissima che prende la superficie del filo di platino, prima lucente; la superficie del tratto

di filo cho emerge dal liquido può servire di confronto. Noto poi che la colorazione si produce solo localmente sul filo, quando la decomposizione è lenta, e non si diffonde per il liquido, il che è un vantaggio di questa reazione in confronto di altre del jodio stesso.

Cito i risultati di alcune fra le diverse esperienze fatte, i quali servono a dimostrare la sensibilità del metodo.

Esperienze con una coppia Daniell. La coppia era stata preparata di fresco. Indichiamo con n il rapporto fra le resistenze, che furono misurate in Ohms, che ci dà il valore della forza elettromotrice della Daniell rispetto a quella nel voltametro.

1ª Esperienza $n = \frac{180,03}{100} = 1,8003$

2ª „ $n = \frac{1795,6}{1000} = 1,7956$

3ª „ $n = \frac{3596,1}{2000} = 1,7980$

4ª „ $n = \frac{5388,0}{3000} = 1,7960$

5ª „ $n = \frac{7186,5}{4000} = 1,7966$

I risultati sono molto concordanti. Nelle due prime esperienze l'approssimazione nella misura della resistenza maggiore fu di $^1/_{10}$ di Ohm, nelle altre di $^2/_{10}$.

Nella resistenza maggiore, per maggiore esattezza si è portato qui in conto la resistenza interna della coppia Danieli adoperata, che si trovò uguale a Ohm 0,33, trattandosi di un modello abbastanza grande. Essa però non ha naturalmente grande influenza sui risultati, poichè nel caso più sfavorevole, in cui la resistenza minore è 100, la variazione portata è $^3/_{1000}$ in più.

Esperienze con sistemi di coppie in serie. Si prepararono quattro coppie Daniell, possibilmente identiche, cogli stessi liquidi di recente preparati, e cogli zinchi amalgamati di fresco.

Con 1 coppia si ottenne: $n = \frac{180,0}{100} = 1,800$

Con 2 coppie „ $n = \frac{354,0}{100} = 3,540$ donde $\frac{3,540}{1,800} = 1,97$

Con 3 coppie " $n = \frac{540,7}{100} = 5,407$ " $\frac{5,407}{1,800} = 3,00$

Con 4 coppie " $n = \frac{715,5}{100} = 7,155$ " $\frac{7,155}{1,800} = 3,98$

Anche qui i risultati sono molto soddisfacenti. In tutte queste ultime esperienze la misura della resistenza maggiore fu fatta colla approssimazione di $^1/_{10}$ di Ohm.

Anche qui si tenne conto della resistenza interna della pila, quantunque ciò non porti che una variazione di $^1/_{100}$ nell' ultimo risultato.

La soluzione conteneva 20 di joduro per 100 di acqua. A questa soluzione si era aggiunto $^1/_4$ in volume di salda d'amido ottenuta stemperando 0,7 di amido in 100 parti di acqua ad una temperatura prossima ai 100^0.

Il filo di platino aveva il diametro di circa $^1/_4$ di millimetro.

La colonna di liquido elettrolitico aveva una lunghezza di 12 cm. ed il diametro interno del tubo era 1 cm. Il reostato adoperato è della fabbrica Hartmann e Braun.

Delle esperienze fatte con una soluzione al 60 di joduro per 100 di acqua dimostrarono che colla concentrazione si aumenta naturalmente la sensibilità, ma la soluzione perde in trasparenza, per cui non credo che convenga aumentare tanto la concentrazione. Così servono meglio i fili di platino sottili che i grossi.

Il valore della forza elettromotrice di riferimento sarebbe per il joduro potassico uguale a 0,556 rispetto ad 1 Daniell. Ammettendo che la forza elettromotrice di 1 Daniell sia uguale a $1^v,097$, come risulterebbe dalle misure di Wright e Thompson, la sopradetta forza elettromotrice sarebbe uguale a $0^v,610$.

Questo valore della forza elettromotrice è molto inferiore a quello che si calcola dal calore di formazione in soluzione acquosa del joduro potassico. Assumendo per questo il valore di Thomsen 75020^c ed applicando la legge di Thomson, per cui $E = 75020 \times 4313$ C. G. S., essendo 4313 il prodotto dell'equivalente meccanico della calorìa per l' equivalente elettrochimico dell' idrogeno si ottiene $E = 3^v,23$.

Abbiamo qui uno di quei casi di elettrolisi, che avvengono con una forza elettromotrice inferiore a quella che si calcola colla legge di Thomson. Così il prof. Bartoli otteneva la decomposizione

dell'acqua con un solo elemento Daniell (*Nuovo Cimento* 1877, 1878, 1879). Recentemente il Pellat (*Lumière electrique* 1890, XXXV, p. 589) nelle sue esperienze sul limite fra la polarizzazione e l'elettrolisi rendeva massima la costante capillare del piccolo mercurio nello elettrometro di Lippmann con una forza elettromotrice inferiore a quella che avrebbe dovuto essere, cioè la forza elettromotrice necessaria per la decomposizione dell'elettrolito adoperato, calcolata dal calore di formazione di quest' ultimo. E così con una forza elettromotrice di $0^v,95$ per l'acido solforico invece di $1^v,46$; con una forza elettromotrice di $0^v,59$ per l'acido cloridrico invece di $2^v,13$. Però come nelle esperienze di Pellat con quelle forze elettromotrici minori non era raggiunto il periodo di regime dell'elettrolisi, così lo stesso si dovrà dire anche nel caso delle mie esperienze. Faccio notare però che il valore di $^6/_{10}$ di volta si ottiene sempre anche operando in condizioni diverse. Sembra essere un valore limite per il quale incomincia la decomposizione elettrolitica del joduro potassico, almeno in modo visibile col metodo di osservazione adoperato.

Con questo elettrolito si potranno misurare solo le forze elettromotrici superiori a $^6/_{10}$ di volta. Esso può adunque servire per la maggior parte dei casi che si presentano in pratica, e per tutti i casi delle tecniche applicazioni.

Questo metodo credo possa riuscire utile in pratica, quando specialmente non si dispone degli strumenti in principio indicati, e presenta sempre sopra gli altri metodi il vantaggio di non esigere la cura e la pratica speciale nell'impianto e nell'uso che richiedono i detti apparecchi di misura.

Esso potrà servire quando si tratti di misurare la forza elettromotrice di sistemi di pile, quali si usano ancora qualche volta nei piccoli impianti per luce elettrica o per motori elettrici, e quali si usano più generalmente nelle operazioni di galvanoplastica e di galvanostegia; potrà servire a misurare la forza elettromotrice di sistemi di accumulatori quando si abbia cura di chiudere i circuiti solo per l'istante necessario per l'osservazione. I mezzi di cui dispongo non mi permisero di verificaro se il metodo si adatti a misure di grandi forzo elettromotrici.

Un procedimento analogo al descritto può servire alla misura di grandi resistenze, od anche di piccole resistenze quando si voglia un' approssimazione limitata, per cui si possa trascurare la resistenza interna della coppia. Stabilito una volta il valore di n, noi possiamo nel detto circuito introdurre fra i punti A e C la resistenza incognita n, quindi far variare la resistenza fra C e B fino a che si sia raggiunta la differenza di potenziale necessaria e sufficiente a determinare l' elettrolisi. Detta R la resistenza del tratto CB abbiamo:

$$\frac{x+R}{x}=n \qquad \text{quindi} \qquad x=\frac{R}{n-1} \; .$$

Nel caso di una Danieli e del joduro potassico, secondo le sopracitate determinazioni, si avrebbe:

$$n=\frac{R}{0,8} \; .$$

Così, come grazie al voltametro di Kohlrausch, l' elettrolisi può applicarsi alla misura di grandi intensità di corrente, così qui trova applicazione nella misura delle forze elettromotrici e delle resistenze elettriche, applicazione che non mi risulta ne sia stata finora fatta.

Scuola di Fisica tecnica della R. Università di Palermo. Marzo 1891.

Sopra alcuni derivati della cantaridina;

I. nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 10 marzo 1891*).

La cantaridina è stata finora poco studiata e la sua costituzione non è ancora del tutto chiarita. L' ultimo lavoro comparso sopra questa interessante sostanza è dovuta a Benno Homolka (1) che

(1) Berl. Ber. **19**, 1082.

preparò le ossime della cantaridina e del suo isomero, l' acido cantarico, ed un prodotto di condensazione di questo colla dimetilanilina.

Dopo il lavoro dell'Homolka, pubblicato più di quattro anni or sono, non mi consta che altri si sia più occupato di studi chimici sopra la cantaridina e ritenni perciò di potermi impossessare dell'argomento.

Dalle memorie finora pubblicate non risulta iu modo esplicito che sia stata studiata l'azione degli ossidanti sulla cantaridina, ed io ho creduto opportuno di incominciare da questo lato le mie esperienze, nella speranza di ottenere qualche prodotto di ossidazione. Quantunque i risultati avuti nei vari tentativi finora praticati sieno dubbi, reputo non del tutto inutile di qui ricordarli: perchè da essi emerge la grande resistenza della cantaridina alla azione di ossidanti anche molto energici. Solo l' acido nitrico fumante con una prolungata ebollizione reagisce dando prodotti che non riescii ancora a separare, perchè buona parte della contaridina resiste ostinatamente all'azione del reattivo, anche scaldata a 150^0 per alcune ore in tubi chiusi, ed è poi difficilissimo separarla completamente dai prodotti della reazione, perchè questi favoriscono in modo singolare la sua solubilità nei vari solventi.

La potassa in fusione lascia pure per la massima parte inalterata la cantaridina, anche prolungandone l' azione per qualche tempo.

Come era da prevedere, specialmente in seguito alle ricerche di Homolka, sopra citate, la cantaridina reagisce colla fenilidrazina ed il prodotto ottenuto verrà ora descritto.

Azione della fenildrazina sulla cantaridina.

La fenildrazina è opportuno impiegarla un po' in eccesso ed in presenza di acido acetico. A tale uopo un miscuglio di 2 parti di fenilidrazina, 2 di acido acetico a 50 $^0/_0$ per 1 parte di contaridina si scalda in apparato a ricadere fino a 135-140^0 in bagno ad olio.

A questa temperatura la cantaridina si scioglie e dopo qualche tempo incomincia a separarsi una sostanza solida e viene a raccogliersi alla superficie un liquido acquoso acido per acido acetico libero.

In circa due ore la reaziono è completa; si lascia quindi raffreddare. Si ottiene una massa solida, cristallina, cho si fa sciogliere nell' alcole caldo: dalla soluzione pel raffreddamento ed agitazione del liquido; sfregando le pareti del cristallizzatore col bastono di vetro, si separano dei cristalli assai minuti dell'*idrazone* della cantaridina (1). Ripetendo le cristallizzazioni dall' alcole si ottiene puro con punto di fusiono costante a 237-238°. È insolubile nell'acqua, poco in genere nei solventi ordinari, solubilissimo invece nell'acetone, dal quale per lenta evaporazione si ottiene in cristalli talvolta di 3-4 millim. di lato. I cristalli ottenuti dall'autore furono studiati dal Dott. G. B. Negri, il quale ebbe la compiacenza di comunicarmi quanto segue:

Sistema cristallino trimetrico.
Costanti più probabili: a : b : c = 0,78418 : 1 : 0,47718.
Forme osservate: (110), (001), (131), (111).
Combinazioni osservate: 1ª (110) (001) (131).
2ª (110) (001) (131) (111).

Angoli	n	Misurati limiti	Misurati medie	calcolati	diff. fra oss. e calcolo
110 : $1\bar{1}0$	13	75°,09'-76°,30'	75°,30'	76°,12'	— 42
110 : 131	20	40 ,15 -44 ,56	43 ,02	42 ,33	+ 29
131 : 001	32	57 ,03 -58 ,31	57 ,25	57 ,16	+ 9
131 : $13\bar{1}$	12	63 ,53 -65 ,27	64 ,46	65 ,28	— 42'
131 : $\bar{1}11$	8	54 ,22 -55 ,27	55 ,04	55 ,50	— 46'
131 : $\bar{1}31$	5	36 ,36 -39 ,51	37 ,48	38 ,25	— 37'
111 : 001	4	37 ,21 -39 ,18	38 ,20	37 ,43	+ 37'

L' errore medio è $\mu = 32'$, mentre per gli altri tre calcoli si ha avuto rispettivamente

$$\mu_{I} = 39' ; \mu_{II} = 40 ; \mu_{III} = 36'$$

Cristalli incolori, trasparenti con facce assai imperfette. Le

(1) In una pubblicazione fatta nei Rendiconti dell' Accademia dei Lincei (vol. VI, 1890) è fatto cenno di un'altra sostanza che si forma simultaneamente all' idrazone. Tale sostanza non è altro che acetilfenilidrazina come ho potuto verificare più tardi.

facce del prisma (110) quasi costantemente deviano dalla zona (001) e di più sono striate, ondulate.

Anche le facce (131) sono striate ed arrotondate sovente. Le facce di (001) e quelle di (111) sono talvolta piane. I valori degli angoli misurati, come si vede nel quadro precedente, oscillano entro limiti assai larghi; e benchè si sieno ottenute le costanti con l'impiego dei minimi quadrati, restano sempre forti le differenze fra calcolo ed osservazione.

Sfaldatura non osservata.

Estinzione propria delle sostanze trimetriche.

Seccata nel vuoto sull' acido solforico diede all' analisi numeri concordanti colla formola $C^{10}H^{11}O^{3}(HN—NHC^{6}H^{5})$.

I. gr. 0,1290 di sostanza diedero gr. 0,3172 di CO^2 e gr. 0,0722 di H^2O.

II. gr. 0,1892 di sostanza diedero gr. 0,4658 di CO^2 e gr. 0,1092 di H^2O.

III. gr. 0,1866 di sostanza diedero gr. 14,9 cc. di N alla temperatura di 6^0 e 767^{mm} pressione.

Cioè per cento parti :

	I.	II.	III.	calcolato per $C^{10}H^{18}N^2O^3$
C	67,05	67,14	—	67,13
H	6,64	6,41	—	6,33
N	—	—	9,74	9,79

Azione dell'ammoniaca alcolica sulla cantaridina.

Per azione dell'ammoniaca alcolica sulla cantaridina si ottiene un composto, intorno alla cui natura non ho sufficienti dati per decidere, per cui mi limito ora alla semplice descrizione della preparazione e proprietà.

Per ottenere questo composto si scalda in tubi chiusi a 160^0 per 6–8 ore 1 parte di cantaridina con 8–10 di ammoniaca alcolica. Aprendo i tubi si nota diminuita la pressione ed il contenuto è un liquido limpido e scolorato se la cantaridina è pura, diversamente è giallognolo. Si svapora fino a circa metà il liquido alcoolico e si lascia raffreddare. Si depositano dei cristalli prismatici che non hanno bisogno che di due o tre cristallizzazioni dall'alcole

diluito per essere perfettamente puri e raggiungere il punto-di fusione costante 200-201°. I cristalli ottenuti por lenta evaporazione della soluzione alcoolica furono studiati dal Dott. G. B. Negri.

Sistema cristallino: monoclino:

$$a : b : c = 0,993766 : 1 : 0,445367.$$

$$\beta = 72^0,9.$$

Forme osservate: (100), (010), (001), (110), ($\bar{2}$01), ($\bar{1}$11).

Combinazioni osservate: 1ª (100) (010) (001) (110).

2ª (100) (010) (001) ($\bar{2}$01) (110.

3ª (100) (001) (110) ($\bar{2}$01) ($\bar{1}$11).

4ª (100) (001) (010) (110) ($\bar{2}$01) ($\bar{1}$11).

Angoli	n	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	Diff. fra oss. e calcolo
100 : 001	14	71°,59'-72°18'	72°,09'	*	
001 : $\bar{2}$01	6	49 ,33 -49 ,45	49 ,38	*	
110 : 001	20	76 ,56 -77 ,19	77 ,08	*	
100 : 110	10	42 ,01 - 44 ,09	43 ,19	43°,24' 1/2	— 5' 1/2
110 : 010	6	46 ,11 -46 ,44	46 ,33	46 ,35 1/2	— 2 1/2
$\bar{2}$01 : $\bar{1}$00	6	58 ,07 -58 ,11	58 ,09	58 ,13	— 4
001 : $\bar{1}\bar{1}$1	6	34 ,45 -35 ,28	35 ,01	34 ,53	+ 8
$\bar{1}\bar{1}$0 : $\bar{1}\bar{1}$1	6	67 ,24 -68 ,08	67 ,52	67 ,59	— 7
$\bar{1}$10 : $\bar{2}$01	8	67 ,17 -67 ,46	67 ,35	67 ,30	+ 5
$\bar{2}$01 : $\bar{1}\bar{1}$1	4	32 ,37 -32 ,44	32 ,42	32 ,49	— 7
$\bar{1}\bar{1}$1 : 1$\bar{1}$0	2	79 ,34 -80 ,11	79 ,52	79 ,41	+ 11
010 : $\bar{1}$11	2	66 ,16 -66 ,16	66 ,16	66 ,14	+ 2
$\bar{1}$00 : $\bar{1}\bar{1}$1	3	82 ,08 -82 ,30	82 ,15	82 ,16	— 1
010 : 001	8	89 ,32 -90 ,17	89 ,59	90 ,00	— 1
010 : $\bar{2}$01	2	89 ,56 -90 ,11	90 ,03	90 ,00	+ 3

L'errore medio fra calcolo ed osservazione è uguale a 4'.

Cristalli incolori, trasparenti, nella maggior parte dei casi pri-

smatici, allungati secondo [001]. Talvolta si presentano accorciati o tabulari secondo (100), più raramente tabulari secondo (110).

Lo facce delle forme appartenenti alla zona [001] sono costantemente striate secondo l'asse di essa, e perciò danno generalmente al goniometro immagini multiple.

Sfaldatura secondo (010).

Sulla faccia 110 un piano di massima estinzione fa con lo spigolo [110 : 010] verso l' angolo piano [110 : 010] : [110 : 001] a luce bianca un angolo di 16°,35', media di quattro angoli misurati coi limiti : 14°,44'; 17°,48'. Sopra (010) a luce bianca un piano di massima estinzione fa con lo spigolo [010 : $\bar{1}$10] verso l' angolo piano [010 : $\bar{1}$10] : [010 : $\bar{2}$01] un angolo di 32°,30', media di tre angoli misurati (limiti : 32°,16 ; 32°,45'), con 12 letture ciascuno.

Attraverso le facce del prisma (110) esse un'asse ottico.

Il piano degli assi ottici, normale al piano di simmetria, riesce prossimamente normale alla pinacoide ($\bar{2}$01). L' angolo degli assi ottici, misurato nell' olio, in una lamina di sfaldatura (010) fu trovato di 120° circa a luce bianca.

I numeri trovati coll'analisi conducono alla formola $C^{10}H^{13}NO^3$:

I. 0,2880 gr. di sostanza diedero 0,6506 gr. di CO^2 e 0,1806 gr. di H^2O.

II. 0,1514 gr. di sostanza diedero 0,3412 gr. di CO^2 e 0,0958 gr. di H^2O.

III. 0,1538 gr. di sostanza diedero 0,3470 gr. di CO^2 e 0,0922 gr. di H^2O.

IV. 0,2050 gr. di sostanza diedero cc. 12,2 di N misurato a 6° e 776^{mm} di pressione.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $C^{10}H^{13}NO^3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	61,61	61,46	61,52	—	61,53
H	6,96	7,03	6,73	—	6,66
N	—	—	—	7,40	7,17

È solubile nell' acqua calda, poco nella fredda, solubile nell' alcole diluito, specialmente a caldo, molto in quello concentrato anche a freddo, solubile, pure più o meno negli altri solventi

ordinari. A freddo non è sensibilmente solubile negli alcali anche concentrati, a caldo si scioglie facilmente, così pure negli acidi forti diluiti. Non dà nessun precipitato coi reattivi negli alcaloidi e col nitrato d'argento in soluzioni diluite.

Padova. Laboratorio di Chimica Generale.

Sopra alcuni derivati della cantaridina;

II. nota di F. ANDERLINI.

(Giunta il 18 aprile 1891)

In una nota precedente ho descritto il prodotto ottenuto per azione dell' ammoniaca alcoolica sulla cantaridina al cui riguardo mi riserbavo di pronunziarmi in quanto concerne la sua natura chimica.

Le esperienze intraprese in proposito mi inducono a ritenerla una imide della cantaridina alla quale spetterebbe il nome di *cantaridinimide* e la formola $C^{10}H^{12}O^{3}NH$.

La sua natura imidica viene dimostrata dalla resistenza all'azione delle basi forti, perchè bollita con quelle alcaline o colla barite per molte ore, anche in soluzioni concentrato, essa rimane inalterata.

Gli ioduri alcoolici, in presenza dei carbonati alcalini, reagiscono colla imide e danno dei prodotti monosostituiti, che verranno descritti sotto, identici a quelli ottenuti dalle ammine primarie, fatte agire in condizioni analoghe a quelle dell' ammoniaca, scaldando cioè le loro soluzioni nell' alcole metilico od etilico in tubi chiusi a 150-160° per 6-8 ore con cantaridina.

I derivati di sostituzione degli alcooli monovalenti, benchè sieno debolissime basi in generale, da essi non riescii però ad ottenere composti definiti cogli acidi.

La cantaridina è nota per le sue proprietà fisiologiche assai energiche, tali proprietà sembra sieno scomparse nella imide e nei suoi derivati alchilici qui descritti e che in vista di farne un qualche studio da questo lato furono preparati in buon numero.

Non posso però riferire esperienze esplicite in argomento, solo accennerò il fatto che la soluzione alcoolica tanto della imide come dei suoi derivati, spalmata sulla pelle di un braccio non produsse effetti sensibili. Inoltre non ho dati per precisare se e fino a qual punto i derivati della cantaridina possiedono azione antisettica: certo è però che i derivati, metilico, etilico e la imide stessa abbandonate in soluzione acquosa al libero contatto dell'aria lasciano vegetare delle muffe.

Ho creduto opportuno di riunire nella presente nota, soltanto gli studi già compiuti sui derivati alchilici della imide, in altra nota verranno riferiti ulteriori studi su questo composto e sopra qualche suo isomero. Gli studi cristallografici contenuti nel presente scritto sono dovuti al Dott. G. B. Negri che ebbe la compiacenza di comunicarmene i dati.

Cantaridinmetilimide.

Si prepara questo composto scaldando in tubo chiuso per 6-7 ore a 140-150^0 1 gr. di metilammina in 10 cc. di alcole metilico con 2 gr. di cantaridina. All'apertura del tubo si nota una notevole diminuzione di pressione. Il contenuto del tubo è un liquido scolorato che lascia un residuo bianco per svaporamento del solvente. Tale residuo fatto cristallizzare ripetutamente dall'acqua e dall'alcole diluito raggiunge il punto di fusione costante a 125^0.

È questa una sostanza che cristallizza assai facilmente dall'acqua in lunghi cristalli formando delle masse fibrose, dall'alcole invece in bei cristalli bene sviluppati. È solubile in tutti i solventi ordinari e volatilizza senza decomposizione.

Seccata nel vuoto sull'acido solforico, all'analisi diede numeri che concordano colla formola $C^{10}H^{12}O^3NCH^3$:

Gr. 0,1139 di sostanza diedero gr. 0,2654 di CO^2 e gr. 0,0778 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{15}O^3N$
C	63,13	63,15
H	7,35	7,17

La stessa sostanza si ottiene scaldando a 100^0 per 8 ore in

tubo chiuso, una molecola di cantaridinimide colla quantità calcolata di carbonato sodico, ioduro di metile un po' in eccesso e 10 parti di alcole metilico. Svaporando il contenuto del tubo rimane un residuo colorato in bruno per iodio libero, il quale si allontana àbbandonando la capsula sul bagno ad acqua per qualche tempo. Per cristallizzazioni ripetute dall'acqua e dall'alcole diluito si ottiene la sostanza perfettamente pura col punto di fusione costante a 125° e la forma dei cristalli identici a quella del prodotto ottenuto colla metilammina.

Metilcantaridinimide.

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,5749707 : 1 : 0,7468487.$$

Forme osservate : (110) , (010) , (011) riunite in una sola combinazione :

Angoli	Misurati limiti	Misurati medio	Calcolati	Diff. fra osserv. e calcolo	n (1)
110 : 1$\bar{1}$0	59°,41'-59°,56'	59°,47',43"	*	—	5
011 : 0$\bar{1}$1	73 ,21 -73 ,34	73 ,30 ,30	*	—	5
110 : 010	59 ,54 -60 ,15	60 ,05 ,13	60°,06',08",5	—0',55"5	10
110 : $\bar{1}$10	120 ,05-120 ,17	120 ,13 ,00	120 ,12 ,17	0 ,43	5
010 : 011	52 ,58 -53 ,23	53 ,13 ,16	53 ,14 ,45	—1 ,29	7
110 : 011	72 ,29 -72 ,50	72 ,35 ,49	72 ,38 ,48	—2 ,59	8

Cantaridinetilimide.

Per la preparazione del derivato etilico colla etilammina ho proceduto come pel derivato metilico sostituendo solo l' alcole etilico al metilico. Anche la depurazione fu ottenuta nello stesso modo ed usando gli stessi solventi. Per lenta evaporazione si ottengono, dalla soluzione alcoolica, dei cristalli incolori, brillanti ed assai bene sviluppati, col punto di fusione 105°.

L' analisi della sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico conduce a numeri che coincidono con quelli richiesti per la formola $C^{10}H^{12}O^{3}NC^{2}H^{5}$.

0,1532 gr. di sostanza diedero 0,3626 gr. di CO^2 e 0,1068 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato por $C^{12}H^{17}O^{3}N$
C	64,55	64,57
H	7,74	7,62

La preparazione di questo stesso composto dalla imide con ioduro di etile riescì scaldando per 8 ore ed a 150° il miscuglio di 2 gr. di ioduro di etile con 2 gr. di imide; gr. 0,5 di carbonato sodico e 10 cc. di alcole. Il residuo lasciato per svaporazione del liquido contenuto nel tubo, era molto bruno. Fu però ottenuto rapidamente un prodotto puro sciogliendolo nell'acqua ed aggiungendovi un eccesso di potassa, per modo che dalla soluzione, essendo sufficientemente concentrata, si separò una massa cristallina che fu raccolta su di un filtro e spremuta alla pompa. Dalle acque madri fu estratta quella che ancora vi era contenuta agitandole ripetutamente con etere, il quale, distillato, lasciò un residuo colorato in giallo ma che facilmente divenne bianco bollendone la soluzione con carbone animale.

Il punto di fusione 105° e la forma dei cristalli non lasciarono dubbio sulla identità dei prodotti ottenuti nelle due esperienze.

Anche questo composto è solubile nell'acqua calda e si deposita per raffreddamento in lunghi cristalli o masse fibrose; poco solubile nell'acqua fredda, solubile negli altri solventi.

Cantaridinetilimide.

Sistema cristallino: trimetrico.

$$a : b : c = 0,5234635 : 1 : 0,7867681.$$

Angoli	Misurati limiti	Misurati modie	Calcolati	Diff. fra calcolo ed oss.	n
$110 : 1\bar{1}0$	55°,13'-55°,19'	55°,15',39''	*	—	11
110 : 101	42 ,24 -42 ,34	42 ,23 ,17	*	—	4
010 : 110	62 ,10 -62 ,27	62 ,20 ,57	62°,22',11''	— 1',14''	11
010 : 011	51 ,39 -51 ,58	51 ,50 ,27	51 ,48 ,20	2 ,07	6
$101 : 0\bar{1}1$	76 ,03 -76 ,20	76 ,13 ,09	76 ,23 ,21	—10 ,12	6
$101 : \bar{1}01$		112 ,25 ,00	112 ,13 ,32	—18 ,32	1
101 : 011	64 ,03 -64 ,16	81 ,08 ,00	64 ,11 ,34	— 3 ,34	3
110 : 011	73 ,13 -73 ,30	73 ,21 ,43	73 ,20 ,09	1 ,34	8

Cantaridinamilimide.

Fu ottenuto scaldando in tubo chiuso a 160° per 8 ore un miscuglio in proporzioni molecolari di ioduro di amile, carbonato sodico ed imide in presenza di circa 10 parti di alcole etilico. Evaporando il liquido contenuto nel tubo si ottenne un residuo oleoso, che si consolidò a bassa temperatura; il quale ripreso con alcole fornì una soluzione che per aggiunta di acqua divenne lattiginosa e dopo qualche ora si riempì di cristalli quasi bianchi. Dopo ripetute cristallizzazioni dall' alcole diluito raggiunse il punto di fusione costante a 46°.

I numeri che risultano dall' analisi concordano con quelli corrispondenti alla formola $C^{10}H^{12}O^3NC^5H^{11}$.

Gr. 0,1270 di sostanza diedero gr. 0,3168 di CO^2 e gr. 0,1026 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{15}H^{23}O^3N$
C	68,00	67,92
H	8,91	8,67

Questa sostanza è quasi insolubile nell'acqua anche calda, solubilissima nell' alcole dalla cui soluzione calda per aggiunta di acqua e pel raffreddamento si separa in goccie oleose che rendono il liquido lattiginoso, ma a freddo e dopo qualche ora si concreta in cristalli bianchi. È solubile negli altri solventi ordinari.

Cantaridinallilimide.

Fu ottenuta scaldando a 150° in tubo chiuso per 6-7 ore la cantaridina con lieve eccesso, del calcolato sulle proporzioni molecolari, di allilamina con 10-12 parti di alcole propilico.

Il prodotto della reazione, liberato dal liquido alcoolico per evaporazione rimane sotto forma di una massa oleosa, che si consolida dopo qualche tempo. È solubile nell'acqua calda e si depura facendolo cristallizzare più volte da questo veicolo fin che raggiunge il punto di fusione costante a 80°.

I num. risultanti dall'analisi conducono alla formola $C^{10}H^{12}O^3NC^3H^5$:

0,1296 gr. di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico hanno dato 0,3138 gr. di CO^2 e 0,0848 gr. di H^2O corrispondenti per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{17}O^{3}N$
C	66,03	66,38
H	7,27	7,23

Cristalli incolori, poco solubili nell' acqua fredda , solubili nella calda ; per raffreddamento si separa oleosa e non si consolida che col riposo prolungato. È molto solubile nel' alcole e negli altri solventi ordinari. Dall'alcole si deposita per lenta evaporazione in cristalli bene sviluppati.

Cantaridinallilimide.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 0,2822621 : 1 : 0,5943279.$$

$$\beta = 68^0,34',36''$$

Forme osservate : (100) , (010) , (110) , (011), ($\bar{1}$12) , ($\bar{1}$32) , riunite in una sola combinazione :

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	Diff.	n
010 : 110	75^0,04-75^0,32'	75^0,16',40''	*	—	6
011 : 0$\bar{1}$1	57 ,54 -57 ,55	57 ,54 ,30	*	—	2
100 : 011	71 ,19 -71 ,26	71 ,21 ,40	*	—	3
100 : 110	14 ,28 -14 ,59	14 ,45	14,43',20''	1',40''	6
100 : 010	90 ,01 -90 ,05	90 ,03	90,00 ,00	3 --	3
010 : 011	60 ,51 -61 ,06	61 ,00	61,02 ,45	—2 ,45	3
010 : $\bar{1}$12	76 ,27 -76 ,36	76 ,31	76,33 ,23	—2 ,23	3
$\bar{1}$12 : $\bar{1}\bar{1}$2	26 ,54 -26 ,56	26 ,55	26,53 ,13	1 ,47	2
010 : $\bar{1}$32		54 ,25	54,21 ,19	3 ,41	1
$\bar{1}$12 : $\bar{1}$32	22 ,02 -21 ,49	21 ,55 ,30	22,12 04	—16 ,34	2
011 : $\bar{1}$32		48 ,36	48,40 ,44	—4 ,44	1
$\bar{1}$32 : $\bar{1}$10		52 ,15	52,02 ,43	12 ,17	1
$\bar{1}$12 : $\bar{1}$10		51 ,52	51,50 ,05	1 ,55	1
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$12	54 ,41 -54 ,45	54 ,42 ,15	54,42 ,10	0, 05	4
$\bar{1}$12 : $\bar{1}\bar{1}$0		60 ,12	60,00 ,56	11 ,04	1
110 : 011		64 ,25	64,23 ,48	1 ,12	1
011 : $\bar{1}$12		55 ,34	55,35 ,16	1 ,18	1
1$\bar{1}$0 : 011		79 ,14	79,16 ,33	2 ,33	1

Cantaridinfenilimide.

Le monoammine aromatiche reagiscono colla cantaridina nello stesso senso di quelle grasse ed in condizioni analoghe. Come era da attendere, il carattere negativo è più accentuato nei derivati aromatici che in quelli grassi, però non tanto da dare dei composti ben definiti colle basi.

Il derivato fenilico l'ottenni scaldando in tubo chiuso a 210-220° gr. 2 di cantaridina con 3 di anilina e 12 cc. di benzina. All'apertura del tubo si nota una diminuzione di pressione. Il contenuto liquido del tubo, divenuto bruno, posto a svaporare lascia un residuo bruno che abbandonato sul b. m. per qualche ora, onde allontanare l'eccesso di anilina, rimane oleoso, ma poi si consolida in una massa cristallina, la quale venne sciolta nell'alcole diluito a caldo. La soluzione pel raffreddamento diventa lattiginosa ma dopo qualche ora depone dei cristalli che vennero fatti ricristallizzare dall'alcole, scolorando con carbone animale, fino a raggiungere il punto di fusione costante a 129°. La soluzione nell'alcole concentrato lascia deporre per lenta evaporazione dei cristalli incolori, regolari, e voluminosi.

Al composto avente il punto di fusione 129°, conforme ai dati dell'analisi, spetta la formula $C^{10}H^{12}O^3NC^6H^5$.

Gr. 0,1574 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,4084 di CO^2 e gr. 0,0952 di H^2O corrispondenti in 100 parti a:

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{17}O^3N$
C	70,70	70,84
H	6,71	6,27

Impiegando alcole, in luogo di benzina come menstruo, si ottiene a 160°, quale prodotto della reazione in tubo chiuso, un liquido contenente una sostanza cristallina avente un punto di fusione (129°) e forma cristallina identici a quelli del prodotto formatosi in presenza della benzina; tuttavia sembra che la reazione sia più complicata, perchè il contenuto del tubo, nel secondo caso tramanda distinto odore di etere benzoico e si forma inoltre una sostanza con punto di fusione diverso dal precedente e con forma cristallina pure diversa. Con ulteriori esperienze spero di poter dilucidare questo punto rimasto oscuro.

La cantaridinfenilimide (punto di fusione 129°) è pressochè insolubile nell' acqua fredda, pochissimo nella calda, solubile invece negli altri solventi ordinari.

Cantaridinfenilimide.

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 2,779812 : 1 : 1,981766.$$

$$\beta = 89^0,39',36''.$$

Forme osservate: (100), (001), ($\bar{1}$00), (101), (110), (310), ($\bar{1}$12).

Combinazioni osservate: 1ª (001) (100) (110) ($\bar{1}$01).
2ª (100) (001) ($\bar{1}$01) (110) (310).
3ª (100) (001) ($\bar{1}$00) (110) (310) ($\bar{1}$12).

Angoli	Misurati		Calcolati	Diff.	n
	limiti	medie			
100 : 001	89°,32'-89°,48'	89,39',36''	*	—	10
100 : 110	70 ,06 -70 ,21	70,12 ,51	*	—	7
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$01	54 ,38 -54 ,48	54,44 ,24	*	—	5
001 : $\bar{1}$01	35 ,33 -35 ,38	35,36 ,00	35,36,00	0',00''	3
110 : $\bar{1}$10	39 ,35 -39 ,42	39,39 ,30	39,34,18	5 ,12	6
110 : 001	89 ,50 -90 ,00	89,53 ,52	89,53,06	0 ,46	9
001 : $\bar{1}\bar{1}$0	90 ,05 -90 ,11	90,08	90,06,54	1 ,06	4
100 : 310	42 ,46 -43 ,03	42,51 ,45	42,49,04	2 ,41	4
310 : 110	27 ,11 -27 ,22	27,17 ,00	27,23,47	—6 ,47	4
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	78 ,42 -78 ,46	78 ,44	78,43,52	0 ,08	2
$\bar{1}$01 : $\bar{3}$10	64 ,57 -64 ,59	64, 58	64,56,50	1 ,10	2
001 : $\bar{1}$12		45, 23 } appr.	46,32,25		1
$\bar{1}$12 : $\bar{1}$10		44 ,42 } appr.	43,34,30		1

Cantaridinaftilimide.

Per la preparazione di questo composto ricorsi all' α-naftilammina che feci reagire colla cantaridina in proporzioni molecolari, in presenza di 6-7 volte il loro peso di alcole, riscaldando in apparato a ricadere. Dopo un certo tempo si manifesta una colora-

zione rossa che va aumentando di intensità fino ad apparire nera, guardata in massa. Concentrando la soluzione si depositano col riposo dei cristalli che ridisciolti nell'alcole e fatti più volte ricristallizzare dallo stesso veicolo, scolorando con carbone animale, si ottengono bianchi, con punto di fusione costante a 230-232°.

Si raggiunge però molto più rapidamente lo stesso intento scaldando in tubo chiuso a 150-160° per 6-7 ore le sostanze, sopra indicate, nelle stesse proporzioni.

Per lento raffreddamento del tubo una parte della sostanza si deposita in cristalli voluminosi immersi in un liquido rosso-violaceo. La depurazione vien fatta come è detto sopra.

La formola $C^{10}H^{12}O^3NC^{10}H^7$ richiede numeri che concordano con quelli forniti dall'analisi.

0,1594 gr. di sostanza diedero 0,4366 gr. di CO^3 e 0,888 gr. di H^2O corrispondenti in 100 parti a:

	trovato	calcolati per $C^{20}H^{19}O^3N$
C	74,70	74,76
H	6,18	5,91

Questo composto è insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'alcole caldo. Per lenta evaporazione della soluzione nell' acetone si deposita in cristalli voluminosi e brillanti, dagli altri solventi si ottengono meno facilmente cristalli bene sviluppati.

Cantaridinnaftilimide.
Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 0,55814 : 1 : 1,75340$$

$$\beta = 83^0,59'$$

Forme osservate: (100), (010), (001), (120), (110), (011), $(\bar{1}04)$, $(\bar{1}12)$.

Angoli	Misurati		Calcolati	Diff.	n
	limiti	medie			
100 : 110	28°,50'-29°,10'	29°,02'	*	—	12
010 : 011	29 ,17 -30 ,27	29 ,50	*	—	6
011 : $\bar{1}$10		67 ,57	*	—	1
010 : 110	60 ,51 -60 ,56	60 ,53	60°,58'	— 5'	6
011 : 001	59 ,56 -60 ,14 1/2	60 ,07	60 ,10	— 3	3
100 : 010	89 ,55 -90 ,06	90 ,00	90 ,00	—	8
010 : 001	89 ,56 -90 ,18	90 ,03	90 ,00	3	6
010 : 120		42 ,25 appr.	42 ,01	24	1
100 : 001	84 ,06 -84 ,12	84 ,09	83 ,59	10	2
001 : 00$\bar{1}$		11 ,50	12 ,02	—12	1
100 : 104	55 ,22 -55 ,33	55 ,27 1/2	55 ,37	— 9 1/2	2
100 ; 10$\bar{4}$	60 ,24 -60 ,23	60 ,23 1/2	60 ,25	— 1 1/2	2
10$\bar{4}$: 11$\bar{2}$		33 ,09	33 ,23	—14	1
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$12		30 ,40	30 ,17	23	1

Cantaridinacetilimide.

La cantaridinimide scaldata con cloruro di acetile alla pressione ordinaria o in tubi chiusi rimane inalterata. Spingendo fino a 250° la temperatura per alcune ore il contenuto del tubo diventa bruno, lascia un residuo oleoso che poi in parte si consolida mentre una parte resta liquida ed incristallizzabile : la parte consolidata è la imide rimasta inalterata.

La stessa imide reagisce invece coll' anidride acetica in tubo chiuso a 200° prolungando il riscaldamento 20-24 ore. Il contenuto del tubo è bruno, e fatto svaporare a b. m. per allontanare l'eccesso di anidride acetica, lascia come residuo una massa cristallina, fortemente colorata, che viene ridisciolta nel benzolo anidro e da tale veicolo ripetutamente fatta cristallizzare scolorando con carbone animale seccato a 120°. La scolorazione completa non si ottiene che con qualche difficoltà dalla soluzione benzolica. Il punto di fusione rimane costante a 148° dopo varie cristallizzazioni.

La formola $C^{10}H^{12}O^{3}NC^{2}H^{3}O$ richiede numeri che concordano con quelli dell' analisi della sostanza seccata sull' acido solforico nel vuoto.

0,1532 gr. di sostanza diedero 0,3626 gr. di CO^2 e 0,1068 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{15}O^4N$
C	60,38	60,75
H	6,63	6,32

Questo composto è poco stabile, perchè bollito per qualche minuto con acqua sviluppa acido acetico e resta in soluzione la imide; una simile decomposizione avviene anche coll'alcole benchè più lentamente. È necessario quindi farlo cristallizzare da solventi anidri.

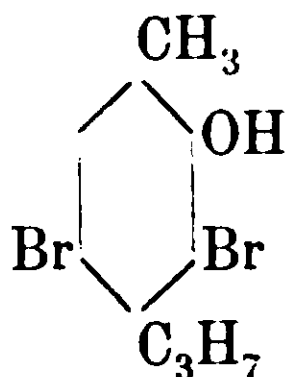
Dall'Istituto di chimica generale dell'Università di Padova. Marzo 1891.

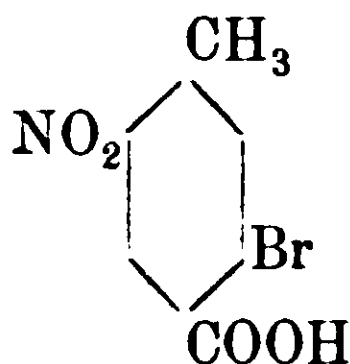
Sui derivati bromurati del carvacrol;

di G. MAZZARA e G. PLANCHER.

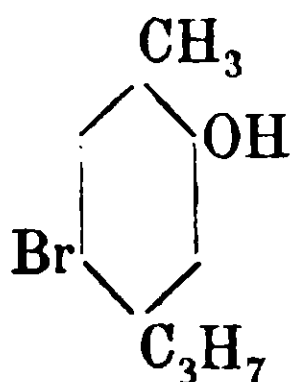
(*Giunta il 27 febbrajo 1891*).

Bibromocarvacrol.

CH_3 / OH / Br, Br / C_3H_7

In questa Gazzetta Chimica (1) è stato da uno di noi dimostrato che nitrando il bromocimene dal timol, si ottiene un bromonitroderivato il quale ridotto ed in seguito ossidato con acido nitroso dà un bromoossicimene. Ora il bromonitrocimene come è stato da Fileti e Crosa (2) dimostrato, dando per ossidazione con acido nitrico acido bromonitrotoluico

CH_3 / NO_2, Br / COOH

(1) Gazzetta Chimica Italiana t. XVI, p. 191.
(2) „ „ „ t. XVIII, p. 298.

ha il gruppo NO_2 in posizione *para* rispetto al Br, e il descritto bromoossicimene, non può essere che il parabromocarvacrol :

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
\text{Br}\;\bigcirc\;OH \\
C_3H_7
\end{array}
$$

Questa formola di struttura viene altresì confermata, come vedremo in appresso da quella del bibromocarvacrol.

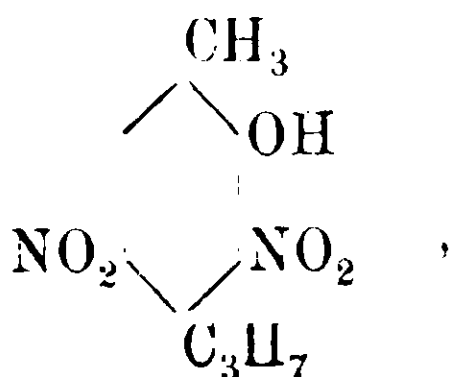
Il bibromocarvacrol è stato da noi preparato nel seguente modo: Gr. 50 di carvacrol previamente sciolti in ugual peso di acido acetico glaciale, raffreddati con acqua ghiacciata, sono stati trattati a poco a poco con gr. 107 di bromo anch'esso sciolto in gr. 120 di acido acetico glaciale.

Aggiungendo molta acqua al prodotto della reazione si è precipitato dallo sciolto acetico il bibromocarvacrol sotto forma di un olio pesante di color giallo.

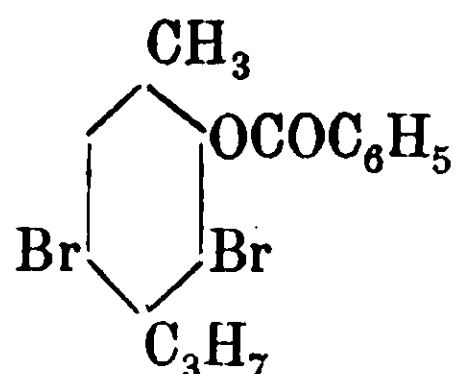
Questa sostanza separata per mezzo di un imbuto a robinetto dal liquido soprastante venne sottoposta a distillazione al vapor d'acqua, col quale passa lentamente , onde purificarla. Il prodotto disseccato, malgrado sia stato mantenuto per molto tempo a bassa temperatura, anche a -18^0 non si è solidificato. Il bibromocarvacrol non si è potuto ottenere solido, neppure preparandolo, come vedremo più sotto, per la saponificazione del bibromocarvacrolato di benzöile puro.

Essendosi tentata la nitrazione di questo derivato, a lato a molta resina , si è avuta la produzione di una sostanza cristallizzata giallo-paglierina , non contenente bromo e che dopo ripetute cristallizzazioni dall' etere di petrolio si ebbe fondente a 117-119^0 e che fu quindi identificata col dinitrocarvacrol.

Quest' ultimo prodotto, che da uno di noi è stato dimostrato avere la formola

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
\bigcirc\;OH \\
NO_2\;\;\;\;NO_2 \\
C_3H_7
\end{array}
$$,

ci affida a dare al presente bibromoderivato la formola soprassegnatagli.

Bibromocarvacrolato di benzoile.

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & & OCOC_6H_5 \\
Br & & Br \\
 & C_3H_7 &
\end{array}
$$

Una molecola di bibromocarvacrol è stata trattata in apparecchio a riflusso con una molecola di cloruro di benzoile scaldando sino a 160° fino ad esaurito sviluppo di acido cloridrico. Il prodotto si è lavato con acque alcalinizzate con carbonato potassico, indi sciolto nella quantità sufficiente di alcool, è stato decolorato con carbone animale scaldando per circa due ore in apparecchio a ricadere.

Dal filtrato si è separato col raffreddamento l' etere allo stato liquido, che dopo alcuni giorni, si rapprese in una massa cristallina. — Per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dall'etere di petrolio l' abbiamo ottenuto in bei parallelepipedi trasparenti ed incolori fusibili a 97-98°,5.

Solubile in alcool lo è assai più nell'etere di petrolio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,4945 di sostanza diedero BrAg 0,45513, vale a dire Br %:

calcolato	trovato
38,83	39,21

Quest' etere riscaldato con potassa alcoolica si decompone in acido benzoico e in bibromocarvacrolato di potassio.

Parma. Istituto Chimico della R. Università. Febbraio 1891.

Determinazione volumetrica del ferro col bicromato di potassio e cloruro stannoso;

di RODOLFO NAMIAS.

(*Giunta il 29 marzo 1891*).

L'impiego del bicromato di potassio nell'analisi volumetrica del ferro è assai limitato, e ciò a causa del modo fastidioso e lungo che serve a svelare la fine della reazione e che consiste nel porre una goccia di liquido a contatto di una goccia di soluzione di ferrocianuro di potassio: questo reattivo produce una colorazione bleu finchè vi è sale ferroso in soluzione. Le determinazioni di ferro fatte in questo modo, oltre a riuscire incomode e lunghe, riescono anche non troppo esatte, perchè durante l' esperienza un po' di ferro ha tempo di essere ossidato dall' azione dell' aria, tanto più quando si ha a fare, come in generale è il caso, con soluzioni cloridriche di ferro, che sono molto più sensibili all'azione dell'aria.

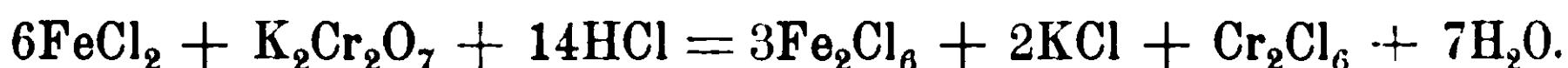
Cosicchè ad onta dei vantaggi considerevoli che offre la soluzione di bicromato in confronto a quella di permanganato, cioè di essere assai più stabile e di poter essere adoperata tanto colle soluzioni solforiche che colle soluzioni cloridriche, il suo uso viene, per quanto è possibile, evitato.

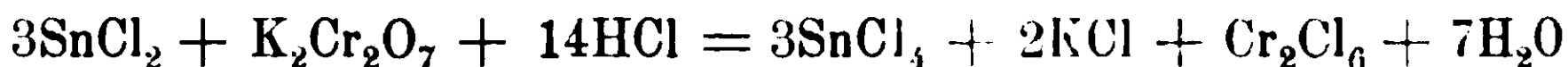
Io esporrò qui un metodo che permette di fare le determinazioni di ferro col bicromato in modo molto più facile, rapido ed esatto.

Principio del metodo. — Il principio su cui si fonda il mio metodo è il seguente: Se si versa in una soluzione di sale ferroso acida di acido cloridrico un eccesso di soluzione di bicromato, vi si introduce poscia una goccia o due di soluzione di iodio e di salda d' amido, e indi una soluzione di cloruro stannoso poco a poco, si verifica che il cloruro stannoso agisce da riduttore nell'ordine seguente: prima sull' eccesso di bicromato, poi sull' iodio e da ultimo sul sale ferrico, cosicchè quando la colorazione azzurra del ioduro d' amido scompare, vuol dire che tutto l' eccesso di bicromato è stato ridotto, mentre il sale ferrico è ancora intatto.

Preparazione e conservazione delle soluzioni. — La soluzione di

bicromato potassico conviene non sia troppo concentrata; io la preparo sciogliendo gr. 5 di sale cristallizzato puro in 1 litro di acqua distillata. Per la sua conservazione non si richiedono speciali cautele. 1 cc. di questa soluzione corrisponde a gr. 0,0057 di Fe. Ciò si deduce facilmente dalla reazione che avviene tra il sale ferroso e il bicromato di potassio:

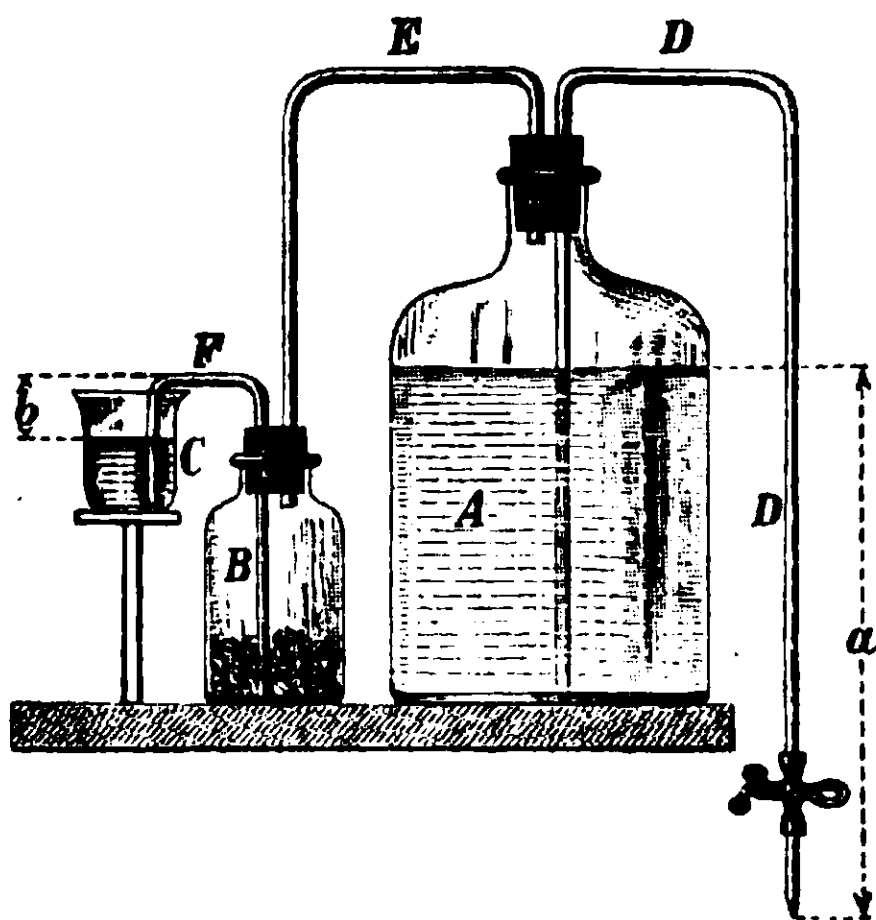
$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Fe_2Cl_6 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O.$$

La soluzione di cloruro stannoso deve essere tale da corrispondere circa centimetro cubico per centimetro cubico a quella di bicromato. Considerando la reazione

$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3SnCl_4 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O$$

si trova che a gr. 5 di bicromato di potassio corrispondono gr. 6 di stagno.

Si scioglie questa quantità di stagno puro nell' acido cloridrico e si porta la soluzione ad un litro. Conviene che la soluzione sia molto acida, perchè si conserva meglio.

A tutti è noto l' apparecchio di Fresenius per la conservazione della soluzione di cloruro stannoso. La bottiglia che contiene la soluzione è chiusa da un tappo a due fori; in uno di questi fori passa un sifone, per mezzo del quale si fa la presa della soluzione; per l'altro foro passa un tubo che fa comunicare la bottiglia con un apparecchio molto semplice a svolgimento di acido carbonico, che consiste in un pallone di vetro, forato in fondo, contenente del marmo, immerso in un bicchiere ripieno di acido cloridrico diluito. Quando si fa scendere la soluzione di cloruro stannoso dal sifone, l'acido cloridrico penetra nel pallone e si svolge CO_2, cosicchè il liquido che sorte dalla bottiglia, invece di essere sostituito dall' aria, è sostituito da CO_2 che non ha alcuna azione sul cloruro stannoso. Questo apparecchio ha però l' inconveniente che l' acido agendo sul marmo continuamente pel piccolo foro che esiste nel pallone, finisce coll' esaurirsi e penetra allora nel pallone. Questo inconveniente non può in alcun modo essere evitato ed obbliga a cambiare di tanto in tanto l'acido, esponendo in questa operazione al pericolo che possa penetrare aria nel pallone.

Io ho trovato molto più comodo e più sicuro di questo un altro apparecchio che si trova disegnato in figura.

A è la bottiglia che contiene la soluzione di cloruro stannoso. Essa porta il sifone D pel quale si estrae la soluzione, e il tubo E che la fa comunicare colla bottiglia B. Sul fondo della bottiglia B si trovano dei pezzetti di marmo. In questa bottiglia penetra sin quasi a contatto del fondo il tubo F, la branca esterna del quale si trova immersa in un bicchierino C contenente acido

cloridrico. Quando dal sifone D si fa cadere la soluzione di cloruro stannoso, si produce un' aspirazione corrispondente ad una colonna di liquido di altezza *a*. Se l' altezza *a* è maggiore dell'altezza *b*, si verificherà che, allorquando si comincia a far cadere la soluzione di cloruro stannoso dal sifone, l' acido cloridrico sale nel tubo F, ne supera la curvatura, e si riversa poi nella bottiglia B ove, venendo a contatto col marmo, svolge CO_2. Quando si chiude il sifone D, allora il CO_2 che si svolge preme sull'acido, lo spinge nuovamente nel bicchierino e il tubo F si vuota. Così l' acido non è mai, anche minimamente, a contatto del marmo e si conserva indefinitamente. Sotto al marmo nella bottiglia B, conviene porre qualche pezzetto di pietra pomice. Devesi avere l'avvertenza di cacciare in principio tutta l'aria dall' apparecchio; per far ciò basta semplicemente porre il tubo D in comunicazione con un apparecchio ordinario a svolgimento di acido carbonico.

Descrizione del metodo. — Si comincia collo stabilire il rapporto volumetrico che esiste tra la soluzione di bicromato e quella di cloruro stannoso. Perciò si prende un volume noto di soluzione di bicromato, si acidifica leggermente con acido cloridrico e vi si aggiunge poi qualche goccia di soluzione di iodio e di salda di amido. Ciò fatto, da una buretta vi si lascia cadere la soluzione di cloruro stannoso sino a decolorazione del ioduro d' amido. Devesi notare che, a causa della presenza di sale di cromo, il liquido non si decolora completamente, ma rimane di un color verde-bleu.

Se il liquido è sufficientemente diluito il passaggio è netto e visibilissimo.

Il titolo della soluzione di bicromato rispetto al ferro si può dedurre dal peso stesso di bicromato che contiene.

In pratica però conviene per maggior sicurezza titolare la soluzione di bicromato direttamente col ferro. Così si evita anche quell'errore minimo, dovuto all'eccesso di cloruro stannoso che si deve impiegare per decolorare il iodio che serve come indicatore.

Per la titolazione si prende un peso noto di ferro puro, si scioglie nell'acido cloridrico fuori del contatto dell'aria vi si versa un eccesso di soluzione di bicromato di potassio, e si determina poi l'eccesso di bicromato aggiunto colla soluzione di $SnCl_2$, servendosi del ioduro d'amido come indicatore.

Adoperando bicromato puro, io ho trovato che il titolo determinato direttamente, e quello calcolato coincidono quasi perfettamente.

Nelle singole determinazioni di ferro si procederà in modo identico a quello seguito nella titolazione.

Devesi notare che la colorazione del ioduro d'amido, scomparsa per azione del cloruro stannoso, ricompare dopo qualche tempo per azione del cloruro ferrico; ma ciò non ha influenza nella determinazione.

La soluzione di $SnCl_2$ nell'apparecchio descritto si conserva inalterata molto tempo.

Però è conveniente controllarla prima di cominciare una serie di determinazioni, cosa del resto che richiede pochi minuti.

Milano. Marzo 1891.

Azione catalitica degli acidi sulla velocità della reazione fra il perossido di idrogeno e l'acido jodidrico;

di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 28 marzo 1891*).

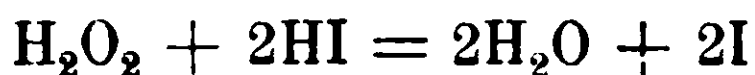
Le determinazioni le quali formano oggetto di questa nota, stanno in relazione con una ricerca, da me pubblicata in questa Gazzetta,

intorno all'azione che gli acidi minerali esercitano sulla velocità colla quale gli acidi bromico e jodidrico reagiscono fra di loro in soluzioni diluite. Io feci allora vedere come impiegando quantità differenti di acido cloridrico, si ottengono velocità le quali aumentano in una misura molto maggiore che le quantità di acido aggiunto. I quozienti delle accelerazioni $\triangle_5$ relative al punto $x=500$ (1) per le rispettive quantità di acido adoperate, non sono costanti, ma aumentano rapidamente dal valore 13,5 al valore 35,9, come si trova indicato nella seguente tabella che mi piace di riportare:

Quantità di HCl *	$\triangle_5$	$\frac{\triangle_5}{HCl}$	Quantità di HCl *	$\triangle_5$	$\frac{\triangle_5}{HCl}$	Quantità di HCl *	$\triangle_5$	$\frac{\triangle_5}{HCl}$
0, 2	2,71	13,5	1, 2	25,6	21,3	2, 5	69,7	27,8
0, 4	5,74	14,3	1, 4	31,6	22,6	3, 0	91,7	30,5
0, 6	10,8	18,0	1, 6	39,1	24,4	3 ,5	116	33,3
0, 8	14,6	18,2	1, 8	43,4	24,1	4, 0	144	35,9
1, 0	20,2	20,2	2, 0	51,4	25,7	—	—	—

* Numero di cc. di soluzione normale di HCl aggiunto.

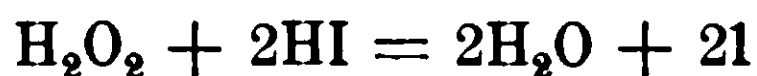
A chiarire la ragione di questo comportamento mi interessava sopratutto lo studio della influenza dell'*acido cloridrico* sopra analoghi processi di ossidazione, ed in modo particolare sulla reazione fra l'acido jodidrico e l'acqua ossigenata, la quale, avendo luogo secondo la equazione:

$$H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + 2I$$

appartiene al tipo dello reazioni di secondo ordine. Uno studio

(1) Vedi la mia memoria in questa Gazzetta t. XX, 1890.

notevole, della velocità di questo processo è stato fatto da Harcourt ed Esson (1), i quali nella loro ricerca adoperarono un forte eccesso di acido jodidrico, eliminando inoltre costantemente tutto l'jodio coll'aggiunta di quantità successivo di iposolfito sodico. In queste condizioni la velocità della reazione è, in ogni istante, direttamente proporzionale alla quantità di acqua ossigenata esistente, e per conseguenza la quantità di jodio che si è formata, è collegata col tempo trascorso dalla nota relazione logaritmica.

Nelle mie esperienze io ho studiato l'andamento di questa reazione nello identiche condizioni nelle quali venne studiato quello della reazione fra gli acidi bromico e jodidrico, cioè prendendo quantità di acqua ossigenata e di acido jodidrico corrispondenti alla equazione

$$H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + 21$$

per un volume di 90 cc., e determinando di tempo in tempo la quantità di jodio formatasi col mezzo di una soluzione titolata di iposolfito di sodio. In queste condizioni, dunque, secondo la teoria di Guldberg e Waage, la velocità colla quale l'jodio si forma è, in ogni istante, proporzionale alla quantità di H_2O_2 e HI esistenti, e per conseguenza la quantità x di jodio formatasi deve essere oollegata al tempo t, trascorso, dalla nota relazione analitica

$$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = Ct \quad ,$$

dove C indica la costante di velocità ed a la quantità di jodio alla fine della reazione.

In bottiglie a tappo di vetro vennero introdotti volta per volta: una quantità di acqua ossigenata corrispondente ad 1 cc. di soluzione normale, contenente cioè $\frac{H_2O_2}{2}$ (2), in grammi per litro;

(1) Phil. trans. 1867, 117.

(2) L'acqua ossigenata venne ottenuta dal biossido di bario idrato, purificato con cura, e coll'acido solforico; non conteneva traccio di ferro. La soluzione venne titolata col mezzo del camaleonte.

la quantità di acido del quale si voleva studiare l'azione; e tanta acqua da avere un volume totale di 89 cc.; dopochè il miscuglio collocato nel termostato aveva assunto la temperatura costante di 25°, si aggiungeva 1 cc. di soluzione normale di acido jodidrico. Di tanto in tanto venivano poi estratti 10 cc. della soluzione, c la quantità di jodio contenuta veniva determinata col mezzo di una soluzione $\frac{N}{100}$ di iposolfito di sodio.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nelle pagine seguenti, indicando sotto t i tempi in minuti, calcolati dal momento nel quale fu aggiunto l'acido jodidrico; e sotto x_1 x_2..... i numeri, moltiplicati per 100, di centimetri cubici di iposolfito di sodio adoperati; di questi numeri quelli che si trovano sopra una medesima colonna sono stati ottenuti titolando il contenuto di una medesima bottiglia; inoltre ho segnato i valori della espressione $\frac{1}{a-x}$ prendendo per x il valore medio delle differenti determinazioni, e finalmente sotto C si trovano le costanti, calcolate ogni volta in base alla formola

$$C = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right).$$

Le quantità segnate degli acidi aggiunti, indicano il numero dei cc. di soluzione normale adoperati.

Nessuna aggiunta di acido.

t	x_1	x_2	x_3	x	$\frac{1}{a-x}$	C
5	50	48	45	48	941	8,20
15	130	128	128	128	1017	7,80
30	221	223	222	222	1124	7,46
60	360	355	356	357	1326	7,10
120	509	505	—	507	1656	6,30

Acido cloridrico.

1 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	53	57	946	9,20
15	150	150	1040	9,33
20	—	192	1088	9,40
30	258	260	1173	9,10
60	395	393	1392	8,20
120	—	535	1736	6,92

3 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	72	70	961	12,2
15	185	183	1078	11,9
30	309	305	1244	11,5
50	411	—	1428	10,6
60	462	452	1529	10,5
80	—	518	1686	9,82
90	545	—	1767	9,63

1,5 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	62	67	955	11,0
15	160	161	1052	10,1
30	271	272	1190	9,66
50	372	—	1353	9,06
60	412	417	1436	8,93
100	523	528	1710	8,10

4 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	80	81	971	14,2
15	202	204	1101	13,4
30	—	330	1280	12,7
40	—	392	1390	12,3
50	440	—	1490	11,8
60	—	478	1579	11,3
70	—	512	1669	11,0
80	546	—	1770	10,9

2 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	65	67	956	11,2
15	170	173	1064	10,9
30	287	288	1215	10,5
50	—	392	1390	9,80
60	422	—	1451	9,18
70	—	460	1535	9,07
80	487	—	1602.	8,77
90	—	518	1686	8,73
100	532	537	1736	8,36

5 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	89	90	979	15,8
15	220	222	1123	14,9
30	351	350	1315	13,8
40	414	415	1436	13,4
50	—	468	1555	13,1
60	505	—	1650	12,5
70	532	—	1727	11,8

2,5 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	69	70	960	12,0
15	177	181	1073	11,5
30	297	302	1233	11,1
55	418	—	1443	9,87
60	—	448	1508	10,1
80	—	504	1647	9,33
90	—	530	1721	9,13

6 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	95	92	982	16,4
15	230	228	1134	15,6
20	—	288	1215	15,7
25	330	—	1280	15,2
30	—	370	1349	15,0
35	408	—	1422	14,9
40	428	428	1464	14,1
50	482	—	1590	13,8
55	—	498	1630	13,3
60	520	—	1692	13,2

7 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	102	92	980	17,2
15	250	255	1165	17,6
20	300	—	1233	16,7
30	382	—	1372	15,7
35	—	420	1447	15,6
40	445	—	1500	15,0
50	495	500	1628	14,6
60	—	535	1736	13,9

12 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	132	130	1020	24,0
15	300	304	1236	22,4
20	—	362	1235	21,7
25	413	402	1420	20,8
30	—	448	1508	20,3
35	—	485	1597	19,9
40	518	510	1675	19,9

8 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	115	110	1002	20,4
15	252	260	1169	17,9
20	—	315	1256	17,8
25	365	—	1340	17,6
30	—	400	1406	16,9
40	462	460	1538	15,9
50	508	—	1658	15,2
55	528	—	1714	14,8
60	—	550	1782	14,7

14 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	139	142	1031	26,2
10	—	244	1153	25,3
13	—	289	1216	24,3
15	318	—	1261	24,1
20	375	—	1359	22,9
23	—	414	1434	23,2
25	428	—	1464	22,6
30	461	—	1538	21,3
35	—	503	1645	21,2
40	534	535	1634	20,8

10 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	120	128	1013	22,6
15	280	—	1203	20,2
25	382	—	1371	18,8
30	422	425	1455	18,5
40	—	495	1623	18,1
45	—	520	1692	17,6

18 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	162	163	1054	30,8
10	273	—	1193	29,3
12	—	308	1245	28,7
13	324	—	1271	28,5
15	358	—	1328	28,5
18	401	392	1400	27,9
23	450	447	1510	24,8
30	511	503	1655	25,1

22 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	180	180	1074	34,8
8	252	—	1164	33,0
10	298	295	1228	32,8
12	—	338	1294	32,8
13	355	—	1322	32,4
15	382	—	1371	31,4
16	—	395	1396	31,0
18	422	—	1451	30,6
20	443	—	1496	29,8
25	495	501	1631	29,2
30	—	538	1745	28,2

30 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	226	220	1126	45,2
8	300	303	1236	42,0
10	348	348	1310	41,0
13	407	405	1418	39,9
15	433	430	1472	38,0
20	—	500	1636	36,8
22	528	521	1706	36,6
24	542	—	1759	35,8

25 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	193	197	1091	38,2
8	269	—	1188	36,0
9	—	299	1232	36,9
10	317	—	1260	36,0
13	375	—	1358	35,2
15	400	408	1414	34,2
17	—	442	1494	34,9
20	472	467	1559	32,9
24	—	511	1666	31,9
25	518	—	1686	31,4
30	—	555	1799	29,9

50 HCl

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
3	200	203	1100	66,6
5	295	292	1222	64,4
8	394	—	1395	61,9
10	450	—	1512	61,2
12	493	—	1618	59,8
14	527	530	1718	58,4

Acido nitrico.

$1\ HNO_3$

t	5	15	30	60
x	58	151	260	393
$\frac{1}{a-x}$	950	1042	1175	1392
C	10,0	9,46	9,16	8,20

$5\ HNO_3$

t	5	15	30	60
x	88	217	345	495
$\frac{1}{a-x}$	978	1118	1305	1623
C	15,6	14,5	13,5	12,1

$10\ HNO_3$

t	5	15	25	30	60
x	122	278	377	423	572
$\frac{1}{a-x}$	1011	1200	1362	1454	1856
C	22,2	20,0	18,4	18,4	15,9

$25\ HNO_3$

t	5	8	13	15	20	25
x	195	270	367	401	466	511
$\frac{1}{a-x}$	1091	1189	1344	1408	1550	1666
C	38,2	36,1	34,1	33,8	32,5	30,6

Acido cloridrico + acido nitrico.

$25\ HCl + 25\ HNO_3$

t	3	5	8	10	12	14
x	202	292	390	438	492	519
$\frac{1}{a-x}$	1100	1221	1387	1486	1615	1689
C	66,6	64,2	60,9	58,6	59,5	56,3

Acido solforico.

$1 \frac{H_2SO_4}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	55	57	947	9,4
15	145	148	1036	9,1
30	251	248	1160	8,6
60	382	382	1372	7,9
120	533	528	1721	6,8

$25 \frac{H_2SO_4}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	150	147	1039	27,8
8	209	210	1109	26,1
13	298	297	1230	25,4
15	327	325	1274	24,9
20	383	385	1375	23,7
25	433	431	1472	22,9
30	472	—	1565	22,2
35	505	507	1652	21,5
40	—	532	1727	20,7

$10 \frac{H_2SO_4}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	98	100	986	17,2
15	232	230	1136	15,7
25	332	330	1282	15,3
30	360	368	1339	14,6
35	398	403	1406	14,4
40	428	430	1466	14,1
50	473	—	1567	13,3
60	—	511	1666	12,7

$50 \frac{H_2SO_4}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
3	141	140	1030	43,3
5	210	212	1111	42,2
8	298	296	1228	41,0
10	340	338	1295	39,5
12	379	379	1366	38,8
14	400	410	1416	36,8
20	500	496	1631	36,5
25	531	535	1731	33,2

$18 \frac{H_2SO_4}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
10	218	220	1121	22,1
13	253	—	1165	20,4
15	287	—	1213	20,8
18	327	319	1269	20,5
23	378	371	1359	19,9
30	429	435	1473	19,1
40	497	489	1617	17,9
45	—	520	1692	17,6

Acido iodidrico.

1 HI

t	3	5	10	15	30	35
x	75	111	208	278	450	498
$\frac{1}{a-x}$	965	1000	1107	1200	1512	1631
C	21,6	20,0	20,7	20,0	20,4	20,8

4 HI

t	5	19
x	348	800
$\frac{1}{a-x}$	1310	3232
C	82,0	122,7

Acido ossalico.

$10 \frac{(COOH)_2}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
5	75	73	964	12,8
15	191	187	1084	12,2
30	—	311	1250	11,7
35	331	—	1282	10,9
40	373	—	1355	11,3
43	—	390	1387	11,3
50	415	413	1435	10,7
60	—	461	1538	10,6
70	488	497	1618	10,2
75	—	505	1650	10,0

$50 \frac{(COOH)_2}{2}$

t	x_1	x_2	$\frac{1}{a-x}$	C
3	95	87	980	26,6 !
5	130	131	1020	24,0
8	190	—	1086	23,2
12	261	267	1179	23,2
22	380	388	1375	21,6
30	450	—	1512	20,4
32	—	471	1561	20,6
40	513	518	1678	19,4
52	568	—	1842	18,1

Acido acetico.

$10\ CH_3COOH$

t	5	15	30	60	100
x	51	136	229	365	473
$\frac{1}{a-x}$	943	1025	1134	1340	1567
C	8,6	8,3	7,8	7,3	6,7

$50\ CH_3COOH$

t	5	15	30	60	120
x	59	146	250	378	525
$\frac{1}{a-x}$	950	1036	1161	1364	1707
C	10,0	9,1	8,7	7,7	6,7

Acido monocloroacetico.

$10\ CH_2ClCOOH$

t	5	15	30	60	110
x	50	155	258	399	525
$\frac{1}{a-x}$	950	1046	1172	1404	1706
C	10,0	9,7	9,1	8,4	7,3

$50\ CH_2ClCOOH$

t	5	15	20	30	35	45	60	70
x	78	192	240	312	349	395	460	487
$\frac{1}{a-x}$	968	1088	1148	1252	1312	1396	1536	1602
C	13,6	12,5	12,4	11,7	11,7	11,0	10,6	10,0

Acido fosforico.

$10 \frac{PO_4H_3}{3}$

t		15	30	40	50	75
x	62	160	267	323	368	450
$\frac{1}{a-x}$	953	1051	1185	1269	1346	1512
C	10,6	10,1	9,5	9,2	8,9	8,2

$50 \frac{PO_4H_3}{3}$

t	5	15	20	30	35	60	70
x	88	218	262	345	371	492	521
$\frac{1}{a-x}$	977	1120	1177	1305	1351	1615	1695
C	15,4	14,7	13,8	13,5	12,9	11,9	11,3

Dall'esame complessivo dei valori di C si osserva prima di tutto che l'andamento della reazione fra l'acido jodidrico e l'acqua ossigenata non segue la legge generale dell'andamento delle reazioni di secondo ordine. I valori di C vanno continuamente diminuendo coll'aumentare della quantità di jodio formatasi, analogamente a quanto ha luogo nella reazione fra gli acidi bromico e jodidrico; inoltre gli acidi estranei aggiunti esercitano una azione acceleratrice la quale si manifesta, naturalmente, con un aumento dei corrispondenti valori di C. Allo scopo di esprimere l' influenza delle differenti quantità di acido cloridrico aggiunto, è possibile servirsi dei valori dei tempi necessari alla separazione di una stessa quantità di jodio. Se, durante tutto il corso dei processi studiati, la reazione è egualmente influenzata dalle azioni perturbatrici, ciò che nel caso attuale entro certi limiti si può ritenere abbia luogo , i valori reciproci di questi tempi stanno fra loro come le costanti di velocità delle rispettive reazioni.

Nel seguente quadro ho dunque riunito nella prima colonna le quantità di acido cloridrico aggiunte; sotto T_3, T_4 e T_5 si trovano, calcolati per interpolazione, rispettivamente i tempi necessarii alla separazione di quantità di jodio corrispondenti a 3,00, 4,00 e 5,00

cc. della soluzione $\frac{N}{100}$ di iposolfito; sotto C_3, C_4 e C_5 si trovano i valori reciproci di questi tempi, ed i quali ci indicano le rispettive costanti di velocità; nelle successive colonne, sotto $\triangle_3$, $\triangle_4$ e $\triangle_5$, si trovano poi le accelerazioni, espresse quali differenze fra i rispettivi valori delle costanti C_3, C_4 e C_5 pel caso nel quale fu aggiunto l' acido cloridrico, e quelli delle medesime costanti pel caso di nessuna aggiunta di acido. Finalmente nelle ultime colonne si trovano i quozienti delle accelerazioni per le quantità di acido rispettive:

HCl	T_3	T_4	T_5	C_3	C_4	C_5	$\triangle_3$	$\triangle_4$	$\triangle_5$	$\frac{\triangle_3}{HCl}$	$\frac{\triangle_4}{HCl}$	$\frac{\triangle_5}{HCl}$
1	38,0	61,5	101	26,3	16,2	9,90	4,2	2,3	1,2	4,2	2,3	1,2
1,5	35,0	56,2	89,3	28,6	17,8	11,3	6,5	3,9	2,6	4,33	2,60	1,73
2	32,5	53,0	84,0	30,8	18,9	11,9	8,7	5,0	3,2	4,35	2,50	1,60
2,5	30,5	49,5	78,0	32,8	20,2	12,8	10,7	6,3	4,1	4,29	2,52	1,64
3	29,0	47,0	73,7	34,5	21,3	13,6	12,4	7,4	4,9	4,13	2,47	1,63
4	25,9	41,7	66,0	38,6	24,0	15,1	16,5	10,1	6,4	4,12	2,52	1,60
5	23,3	37,7	58,9	42,9	26,5	17,0	20,8	12,6	8,3	4,16	2,52	1,66
6	21,4	31,1	54,7	46,7	29,3	18,3	24,6	15,4	9,6	4,10	2,56	1,60
7	19,9	32,1	51,1	50,2	31,1	19,6	28,1	17,2	10,9	4,01	2,45	1,56
8	18,4	30,0	48,1	54,4	33,3	20,8	32,3	19,4	12,1	4,04	2,42	1,51
10	16,9	27,1	41,1	59,2	36,9	24,3	37,1	23,0	15,6	3,71	2,30	1,56
12	14,7	24,1	37,8	68,0	41,5	26,4	46,9	27,6	17,7	3,91	2,30	1,47
14	13,7	22,2	34,9	73,0	45,0	28,6	50,9	31,1	19,9	3,64	2,22	1,42
18	11,6	18,5	29.2	86,2	54,0	34,5	64,1	40,1	25,8	3,56	2,23	1,43
22	10,2	16,6	25,9	98,0	60,2	38,6	76,9	46,3	29,9	3,50	2,10	1,36
25	9,2	14.4	23,2	109	69,4	43,1	86,9	55,5	34,4	3,47	2,22	1,38
30	8,0	12,7	20,0	125	78,8	50,0	103	64,9	41,3	3,43	2,16	1,38
50	5,1	8,1	12,5	196	123	80,0	174	109	71,3	3,48	2,18	1,43
0,00	45,3	72,0	115	22,1	13,9	8,7	—	—	—	—	—	—

Nello stesso modo si trovano calcolati, per il caso dell' acido solforico e nel seguente quadro, i valori di $\triangle_3$, $\triangle_4$ e $\triangle_5$ divisi ciascuno per le quantità di *acido solforico* rispettive:

$\frac{H_2SO_4}{2}$	T_3	T_4	T_5	C_3	C_4	C_5	$\triangle_3$	$\triangle_4$	$\triangle_5$	$\frac{2\triangle_3}{H_2SO_4}$	$\frac{2\triangle_4}{H_2SO_4}$	$\frac{2\triangle_5}{H_2SO_4}$
1	40,2	66,1	106	24,8	15,1	9,44	2,7	1,2	0,74	2,7	1,2	0,74
10	22,1	35,0	57,0	45,2	28,6	17,5	23,1	14,7	8,8	2,31	1,47	0,88
18	16,1	26,0	41,5	62,1	38,5	24,1	40,0	24,6	15,4	2,22	1,37	0,85
25	13,2	21,7	34,0	75,8	46,0	29,4	53,7	32,1	20,7	2,15	1,28	0,83
50	8,0	13,7	20,5	125	73,0	48,8	103	59,1	40,1	2,06	1,18	0,80

Esaminando le ultime tre colonne di questi due quadri si trova, che le accelerazioni relative ai punti $x = 300$, $x = 400$ ed $x = 500$ non sono rigorosamente proporzionali alle rispettive quantità di acido aggiunto: i valori $\frac{\triangle}{HCl}$ e $\frac{2\triangle}{H_2SO_4}$ vanno di regola diminuendo mano mano che la quantità di acido aumenta. Questo comportamento non è però da paragonarsi con quello che si osserva nella reazione fra gli acidi bromico e jodidrico: infatti mentre per questo caso, e per una aggiunta da 1HCl a 4HCl, i quozienti $\frac{\triangle_5}{HCl}$ assumono valori da 25,7 a 35,9, nella reazione fra l' acido jodidrico e l' acqua ossigenata, per aggiunte successive di acido cloridrico da 1HCl a 10 HCl, i quozienti $\frac{\triangle_5}{HCl}$ assumono valori, i quali non si scostano molto da un valore medio costante 1,56 — 1,60; aumentano poi lentamente per aggiunte successive di acido; e per 50HCl si ha un valore $\frac{\triangle_5}{HCl} = 1,43$, il quale peraltro è senza dubbio alquanto superiore al vero. Analogo andamento presentano i quozienti $\frac{\triangle_3}{HCl}$ e $\frac{\triangle_4}{HCl}$. Si può dunque asserire che, nella reazione fra l'acido jodidrico e l' acqua ossigenata, l'influenza acceleratrice dell'acido cloridrico si esercita in uu

modo *quantitativamente del tutto differente* da quello secondò il quale si esercita nella reazione fra gli acidi bromico e jodidrico. Lo stesso fatto ha luogo relativamente alla influenza esercitata dall'acido solforico, per il quale, inoltre, l'incompleta dissociazione non si manifesta in un modo così evidente, come nella reazione fra gli acidi bromico e jodidrico (1). L' azione dell' acido nitrico è eguale a quella dell'acido cloridrico; osservando infatti le misure da me riportate si vede come *le quantità di jodio formatesi dopo tempi uguali, in presenza di quantità equivalenti dei due acidi, sono, entro il limite degli errori di osservazione, anche eguali.* Lo stesso risultato si ottiene pure con una mescolanza dei due acidi.

In riguardo poi *alla azione acceleratrice relativa* dei differenti acidi sperimentati si osserva che essa è tanto maggiore quanto maggiore è il coefficiente di affinità dell'acido. Io mi sono però astenuto dal compiere una ricerca in questo senso, meno importante per lo scopo prefissomi, tantopiù in quantochè un simile lavoro è già stato annunciato da altri (2).

È notevole per ultimo la grande l'influenza acceleratrice dell'acido jodidrico, la quale si spiega osservando che questa sostanza prende parte alla reazione.

Messina. Laboratorio di chimica generale. Marzo 1891.

Sulle cloralimmidi;

di ROBERTO SCHIFF.

(*Giunta l'11 aprile 1891*).

Nel 1877 Pinner e Fuchs (3) facendo agire l'acetato ammonico sul cloralidrato trovarono una sostanza che, secondo l'analisi eseguita, chiamarono cloralimmide $CCl_3—CH = NH$ e della quale dicono: " Già alcuni gradi sopra 80^0 si rammollisce e col riscaldamento

(1) Vedi la citata memoria.
(2) Zeit. f. Phys. Chem. II, 127.
(3) Berichte di Berlino X, p. 1068.

ulteriore si restringe di volume senza però che neppure a 150^0 si fonda in un liquido trasparente. „

Queste osservazioni sono giuste ma insufficienti. Gli autori avevano tra le mani un miscuglio di varie sostanze, solo non era uno dei soliti miscugli di sostanze eterogenee, ma si tratta invece di corpi che si formano contemporaneamente e che facilmente si trasformano uno nell'altro.

Per preparare la cloralimmide si fondono 3 parti di cloralidrato con 2 parti di acetato ammonico.

Secondo che si prolunga più o meno il riscaldamento a bagno maria della massa fusa, il rapporto quantitativo dei prodotti della reazione cambia notevolmente. Appena il liquido si è intorbidato ed accenna a dividersi in due strati, la reazione è finita.

Si versa in una capsula e dopo completo raffreddamento si aggiunge dell'acqua, nella quale molta parte della sostanza si scioglie e rimane una materia solida giallastra che per 100 grammi di cloralidrato impiegato pesa sempre circa 30 grammi. Sia che si aumenti la quantità di acetato o che si lavori con piccole o con grandissime quantità o che si riscaldi per 10 minuti o per 2 ore, la rendita in prodotto grezzo non cambia, se ne ottiene sempre un terzo del cloral impiegato.

Durante la reazione si sviluppano sempre piccole quantità di cloroformio e riscaldando a lungo si depositano fiocchi cristallini di sale ammoniaco.

Una temperatura superiore a 100^0 è dannosa, il prodotto è più colorato, spesso bruno ed il deposito di cloridrato ammonico è più abbondante.

Cristallizzando dall' alcool il prodotto della reazione si ottiene una sostanza bianca, di apparenza omogenea che, come osservarono Pinner e Fuchs, principia a fondere sopra 80^0 e dopo vari cambiamenti successivi ingiallisce, si decompone e fonde definitivamente verso 200^0.

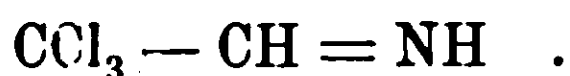
Usando invece la cristallizzazione frazionata dall' alcool diluito si giunge senza difficoltà a separare 3 sostanze diverse, che si formano costantemente in questa reazione.

La prima, la meno solubile fonde a 146^0. Questo punto di fusione che non varia dopo ripetute cristallizzazioni, oscilla però di qualche frazione di grado secondo la rapidità di riscaldamento.

La seconda sostanza, più solubile della prima, fonde a 97°, mentre nelle sue acque madri si trova un corpo che mostra il punto di fusione 225°.

Quanto più a lungo si è protratto il riscaldamento nella reazione primitiva, tanto minore è la quantità della sostanza fondente a 97° che si forma, e scaldando a bagno maria per circa 2 ore e mezza non si trova più traccia di questo composto.

Le analisi della sostanza fondente a 146° condussero alla formola

$$CCl_3 - CH = NH \quad .$$

1) 0,3210 gr. di sostanza fornirono 0,1983 gr. di CO_2 e 0,0558 gr. di H_2O.
2) 0,3220 gr. di sostanza fornirono 0,1942 gr. di CO_2 e 0,0568 gr. di H_2O.
3) 0,3628 gr. di sostanza fornirono 0,2189 gr. di CO_2 e 0,0631 gr. di H_2O.
4) 0,2233 gr. di sostanza fornirono 0,6603 gr. di AgCl.
5) 0,3896 „ „ „ 1,1449 „ „
6) 0,2572 „ „ „ 0,7637 „ „
7) 0,2535 gr. di sostanza fornirono $V = 21,9$ cm.^{3}; $t^0 = 23$, $B_0 = 775,7^{mm}$.
8) 0,2705 gr. di sostanza fornirono $V = 23,3$ cm.^{3}; $t^0 = 23$, $B_0 = 776,1^{mm}$.
9) 0,2358 gr. di sostanza fornirono $V = 20,7$ cm.^{3}; $t^0 = 25$, $B_0 = 774,8^{mm}$.

	trovato			calcolato
C $^0/_0$ =	16,81	16,45	16,45	16,38
H $^0/_0$ =	1,93	1,95	1,93	1,37
Cl $^0/_0$ =	73,15	72,65	73,45	72,69
N $^0/_0$ =	9,93	9,91	9,97	9,56

Determinando il peso molecolare col metodo crioscopico usando per solvente l'acido acetico si trovò che questa formola va triplicata e che la sostanza è rappresentata da

$$(CCl_3 - CH = NH)_3$$

Acido acetico 11,6812 gr.	Sost. 0,2626 gr.
Abbassamento 0,200 gradi	P.M trov. 438,3

$$(CCl_3{-}CH{=}NH)_3 = 439{,}5$$

Alla temperatura dell' ambiente, coll' andare del tempo, oppure anche col riscaldamento sopra il suo punto di fusione, questo corpo subisce dei cambiamenti assai singolari, dei quali avrò occasione di parlare in una futura comunicazione.

Le analisi della sostanza fondente a 97^0 condussero alla stessa formola

$$CCl_3 - CH = NH \ .$$

1) 0,8018 gr. di sostanza fornirono 0,4722 gr. di CO_2 e 0,1170 gr. di H_2O.
2) 0,4613 gr. di sostanza fornirono 1,3532 gr. di AgCl.
3) 0,1926 " " " 0,5644 " "
4) 0,8178 gr. di sostanza fornirono $V = 27{,}5$ cm.^{3}; $t^0 = 18^0$, $B_0 =$ 769,0^{mm}.

	trovato		calcolato
C $^0/_0$	16,06	—	16,38
H $^0/_0$	1,62	—	1,37
Cl $^0/_0$	72,78	73,44	72,69
N $^0/_0$	9,93	—	9,56

Il peso molecolare corrisponde invece ad una cloralimmide duplicata

$$(CCl_3 - CH = NH)_2$$

Ac. acetico 8,9673 gr.	Sost. 0,2682
Abbass. 0,395 gradi	P.M. = 295

$$(CCl_3 - CH{=}NH)_2 = 293$$

La cloralimmide bimolecolare (97^0) facilmente si trasforma in quella trimolecolare (146^0) col solo riscaldamento o per l' azione dell'anidride acetica.

Riscaldando in un bagno entro un tubo d'assaggio una quantità non troppo piccola di cloralimmide bimolecolare essa fonde a 97° dando un liquido limpido. Continuando a scaldare questo liquido s'intorbida e torna a solidificarsi in gran parte, spesso completamente, e ciò principalmente intorno a 130°; a 146°, la massa torna a liquefarsi, prova che la trasformazione si è compiuta, ma spesse volte la sostanza appena liquida si rassoda daccapo per non tornare a fondere con decomposizione che intorno a 200° dopo essersi prima ingiallita ed anche annerita.

Questa trasformazione della cloralimmide bimolecolare in quella trimolecolare (146°) per il solo riscaldamento spiega perchè nella reazione primitiva la prima si formi in quantità tanto minore, quanto più si è durato a riscaldare il miscuglio degli ingredienti.

Più evidente è ancora questa trasformazione sotto l'azione dell'anidride acetica.

Trattando la cloralimmide trimolecolare (146°) a caldo con anidride acetica si forma una sostanza bianca poco o punto solubile in quasi tutti i solventi. Cristallizzata da molto alcool bollente si presenta in aghetti che a 235° fondono con decomposizione.

L' analisi diede valori che non corrispondono ad una semplice acetilcloralimmide, ma ad un prodotto di addizione di questa con una molecola di acido acetico.

$$(CCl_3—CH=NC_2H_3O + C_2H_4O_2)$$

0,4985 gr. di sostanza = 0,5236 gr. di CO_2 e 0,1625 gr. di H_2O.
0,3085 gr. di sostanza per titolazione = 0,4060 gr. di Ag.

	trovato	calcolato
C %	= 28,64	28,97
H %	= 3,62	3,22
Cl %	= 43,25	42,86

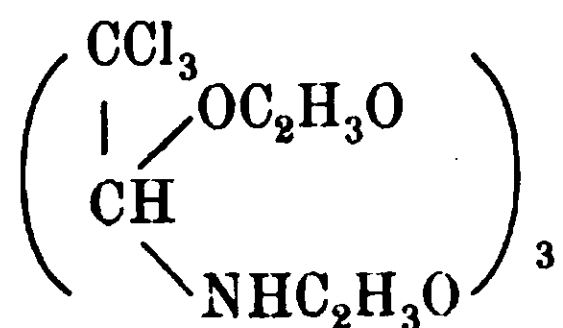
la sua formola però è tripla come dimostrano i dati seguenti:

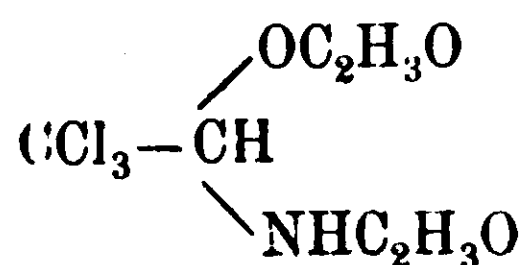
Ac. acetico	= 8,8760 gr.	Sost.	0,0832
Abbass.	0,050°	P.M. =	726

$$(C_6H_8O_3Cl_3N)_3 = 745,5$$

Stante la minima solubilità nell' acido acetico bisognava contentarsi di questa debole concentrazione.

A questa sostanza va attribuita la formola

$$\left(\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \diagup OC_2H_3O \\ CH \\ \diagdown NHC_2H_3O \end{array} \right)_3$$

essa è un diacetilcloralammonio trimolecolare e la prova di questa asserzione sta nel fatto che dalle acque madri acetiche, dalle quali si è depositata, l'etere estrae un'altra sostanza che purificata fonde a 118°, che all' analisi fornisce gli stessi risultati della prima e che è *identica in tutti i punti al diacetilcloralammonio* (1)

$$CCl_3-CH \begin{array}{l} \diagup OC_2H_3O \\ \diagdown NHC_2H_3O \end{array}$$

che io ottenni nell' anno 1877 facendo agire il cloruro di acetile sull' acetilcloralammonio identico alla sua volta alla cloralacetamide.

Ho potuto confrontare questo corpo con un campione di quello preparato 14 anni fa che si trovava ancora nella mia collezione e così costatarne l'assoluta identità.

L'analisi diede i risultati seguenti:

0,4741 gr. di sostanza = 0,5005 gr. di CO_2 e 0,1426 gr. di H_2O.

	trovato	calcolato
C %	28,79	28,97
H %	3,33	3,22

L'anidride acetica ha dunque agito in due sensi. Prima ha acetilato completamente la cloralimmide trimolecolare e poi l' ha sdoppiata parzialmente in diacetilderivato monomolecolare.

(1) Gazzetta chimica VII, p. 293.

Sulla cloralimmide bimolecolare (97⁰) l'anidride acetica agisce in modo che i risultati sono gli stessi come se si fosse impiegata la trimolecolare. Si ottiene un diacetilderivato poco solubile fondente a 235⁰, identico a quello trimolecolare sopra descritto:

0,5107 gr. di sostanza diedero 0,8900 di AgCl.

	trovato	calcolato
Cl % =	43,11	42,86

e dalle acque madri l'etere estrae piccola quantità di diacetilcloralammonio monomolecolare fondente a 117-118⁰.

In questo caso sotto l'azione dell'anidride acetica l'immide bimolecolare si è trasformata in parte in quella tri—, in parte in quella monomolecolare.

Non ci può stupire che la forma bimolecolare si sia dimostrata meno stabile delle altre, giacchè finora, per quanto sappia, i derivati aldeidici sono sempre stati ritrovati nella forma mono—o trimolecolare mentre quella bimolecolare, forse per la sua instabilità, non si è potuto isolare.

Debbo aggiungere cho ho cercato in tutti i modi di trovare anche la cloralimmide monomolecolare tra i prodotti della reazione primitiva, ma non sono riescito in questo intento. Era da credersi che un tale corpo dovesse essere solubile nell'acqua e perciò ho estratto con etere le acque che nelle varie preparazioni avevano servito a sciogliere il prodotto della reazione iniziale, ma non ho potuto rintracciarvi che delle quantità rilevanti di cloral immutato.

Ho detto più sopra che accanto alle due cloralimmidi 97⁰ o 146⁰ si forma una terza sostanza che fonde a 225⁰ con decomposizione. È questo un corpo di interesse secondario per la reazione qui studiata e che pare si formi per una azione ulteriore dell'acetato ammonico sulla cloralimmide trimolecolare.

Credo che lo si debba rappresentare mediante la formola $C_6H_6Cl_5N_3O$:

0,3968 gr. di sost. diedero 0,3358 gr. CO_2 e 0,0788 gr. H_2O.
0,5001 gr. di sost. per titolazione = 0,8600 gr. Ag.

	trovato	calcolato
C %	23,08	22,97
H %	2,23	1,91
Cl %	56,54	56,61

Nell'esecuzione di questa ricerca sono stato assistito dal signor Dott. Nazzareno Tarugi, al quale rinnuovo qui i miei ringraziamenti.

Modena. Marzo 1891.

Intorno ad uramidi aldeidiche dell'etere acetilacetico;

nota di P. BIGINELLI.

(Giunta il 17 aprile 1891).

Per mezzo della formazione del β-uramidocrotonato etilico, Behrend (1) dimostrò che molecole eguali di etere acetilacetico e d'urea possono unirsi con eliminazione di una molecola d'acqua.

D'altra parte Schiff (2), sino dal 1865, aveva studiata la reazione fra urea e aldeidi, dimostrando che essa avviene sempre con eliminazione d'acqua; ma che, nella maggior parte di essi, i residui aldeidici bivalenti sostituiscono l'idrogeno in due NH^2 appartenenti a molecole diverse d'urea per mezzo di residui aldeidici. Per la sola aldeide e cloraldeide acetica e l'acroleina si conoscono composti in cui l'unione coll'urea avviene molecola a molecola.

Non era senz'interesso studiare l'andamento della reazione quando etere acetilacetico e aldeidi agiscono contemporaneamente sull'urea, e di vedere se tale reazione dell'urea offra qualche analogia con quella delle amine primarie già da me in parte studiate in questo rispetto (3).

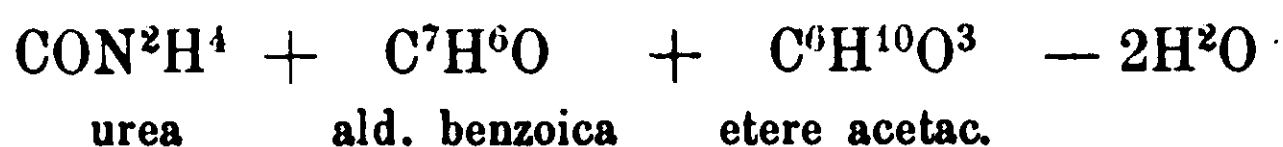
(1) Ann. **229**, 5; **258**, 360.
(2) Ann. **151**, 186; Ber. **15**, 1393.
(3) Aocad. dei Lincei voi. V, 1° semestre, fase. 7.

Coi risultati esposti nella presente nota, intendo mettere in chiaro tale quesito per l' urea e per le uree condensate sopramenzionate.

Mettendosi a ricadere per circa due ore una soluzione di gr. 13 di etere acetilacetico, gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 6 di urea in 15-20 gr. d' alcool assoluto, il liquido poco colorato, col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina.

Quest'ultima separata alla tromba, lavata con poco alcool freddo e cristallizzata dall'alcool bollente, si presenta in lamine bianchissime e lucenti, talvolta in aghi raggruppati a fasci e fusibili a 207-208^0 anche dopo ripetuta cristallizzazione.

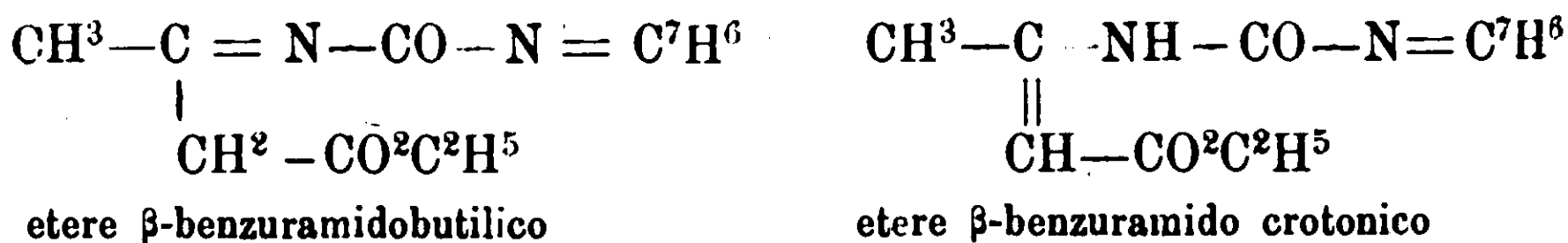
I valori analitici, che più tardi comunicherò dettagliatamente, conducono alla formola $C^{14}H^{16}N^2O^3$ la quale corrisponde a

$$\underset{\text{urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{ald. benzoica}}{C^7H^6O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O$$

Al composto potrebbe essere attribuita una delle costituzioni seguenti:

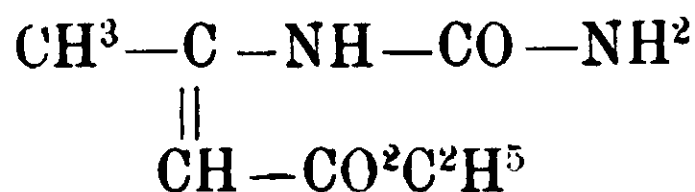
$$\begin{array}{l} CH^3{-}C = N{-}CO{-}N = C^7H^6 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH^2{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

etere β-benzuramidobutilico

$$\begin{array}{l} CH^3{-}C\;{-}NH{-}CO{-}N{=}C^7H^6 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

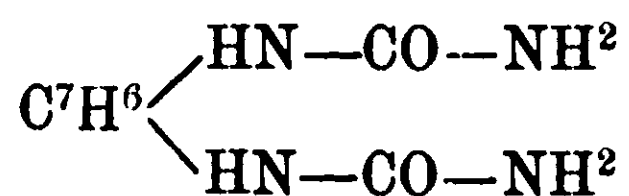
etere β-benzuramido crotonico

a seconda che l' etere acetilacetico agisce come etere acetoncarbonico o come etere ossicrotonico.

L'etere β-uramidocrotonico

$$\begin{array}{l} CH^3{-}C\;{-}NH{-}CO{-}NH^2 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

già ottenuto da Behrond, sciolto in poco alcool assoluto, e fatto bollire per 4-5 ore con poco più d' una molecola d' aldeide benzoica, fornisce col raffreddamento lo stesso composto sopra descritto.

Nelle date condizioni, la reazione si compie piuttosto lentamente, ma essa viene facilitata, se alla miscela si aggiunge un piccolo eccesso di etere acetilacetico, o molto meglio qualche goccia di acido cloridrico concentrato.

Facendosi bollire per 5-6 ore una soluzione alcoolica della diurea benzoica di Ugo Schiff,

$$C^7H^6\begin{cases} HN—CO—NH^2 \\ HN—CO—NH^2 \end{cases}$$

coll' aggiunta di un piccolo eccesso di etere acetilacetico, speravo di ottenere un derivato della diurea, rinchiudente due residui dell'etere.

Non discuto se forse tale composto si formi come termine di passaggio, ma difatto ottenni lo stesso mio composto anche in questo caso, e dall'alcool madre poteva separare una piccola quantità di etere β-uramido-crotonico. Se ne doveva essere formata una quantità più grande, ma si capisce che la maggior parte di questa doveva essersi decomposta durante l'ebollizione.

L' etere β-benzuramidocrotonico da me ottenuto è un composto abbastanza stabile. Resiste agli acidi e alcali a freddo. Bollito coll'acido solforico al 10 $^0/_0$, svolge odore di alcool benzilico, ma la maggior parte del composto si ritrova inalterato anche dopo lunga ebollizione.

Nell' ebollizione dell' etere β-benz-uramidocrotonico con una soluzione non troppo allungata di potassa, distilla una mescolanza di aldeide benzoica e alcool benzilico, si svolge pure ammoniaca, e nel liquido si trova una grande quantità di carbonato potassico. Nel tempo stesso resta come prodotto principale, una sostanza gialla, polverulenta, appena cristallina, sulla cui natura non potei fin'ora venire in chiaro. Sembra per altro rinchiudere due sostanze differenti, ma di comportamento chimico analogo.

L'etere acetilacetico e l' urea trattati in soluzione alcoolica col furfurolo, coll' aldeide salicilica, cinnamica ed altre, nelle stesse condizioni sopra accennate, forniscono parimente dei composti ben cristallizzati di cui tratterò più tardi in modo più particolareggiato.

In sostituzione dell' etere acetilacotico possono anche servire l'acetone ordinario e l'acetofenone; anche in questi casi si formano dei composti solidi che sono più facilmente decomponibili che non quelli ottenuti coll'etere acetilacetico.

Firenze, R. Istituto di Studi Superiori.

Studi sul nichel tetracarbonile;

di LUDWIG MOND e RAFFAELLO NASINI.

(*Giunta il 30 aprile 1891*).

Il nichel tetracarbonile o nichel tetraossicarbonico fu ottenuto l'anno 1890 da uno di noi facendo agire l'ossido di carbonio sopra il nichel ridotto dall' idrogeno (1). Il metodo di preparazione è il seguente: si riduce l'ossido di nichel per mezzo dell'idrogeno alla temperatura di circa 400^0 e quindi si fa raffreddare il nichel metallico in una lenta corrente di ossido di carbonio: questo gas è assorbito non appena la temperatura è scesa a 100^0 e seguitando poi a far passare ossido di carbonio o un gas inerte, come anidride carbonica, azoto, idrogeno od anche aria, si ottiene un miscuglio gassoso contenente più del 30 $^0/_0$ del nuovo composto: da questo miscuglio si ha per raffreddamento il nichel tetracarbonile, $Ni(CO)_4$, che fu descritto come un liquido mobile, incoloro, molto rifrangente, bollente alla temperatura di 43^0 alla pressione di 751 mm. e che solidifica alla temperatura di —25^0 in cristalli aciculari: questo liquido è solubile nell' alcool e più ancora nel benzolo e nel cloroformio.

In questa Nota studiamo alcune proprietà fisiche di questo composto e specialmente il suo peso specifico ed il suo potere rifrangente in correlazione quest'ultimo col potere rifrangente degli altri composti del nichel.

Il vapore del nichel tetracarbonile brucia nell' aria con fiamma luminosissima, che ha un'apparenza fuligginosa dovuta alla separazione abbondante di nichel metallico: allo spettroscopio la fiamma non mostra che uno spettro continuo assai brillante: il vapore del composto osservato in un tubo di Geissler (pressione di 5 mm.) non ha dato che lo spettro dell'ossido di carbonio.

La determinazione della densità del vapore già eseguita da uno di noi non lasciava dubbio che al composto allo stato gassoso

(1) " Action of Carbon monoxide on Nickel " by Ludwig Mond, Dr. Carl Langer, and Dr. Friedrich Qnincke (Journal of the Chemical Society, August 1890. Vol. LVII, p. 749).

spettasse la formola semplice Ni $(CO)_4$. Abbiamo voluto studiare il comportamento della combinazione rispetto alla leggo del Raoult ed abbiamo perciò determinato il punto di congelamento delle sue soluzioni benzoliche.

Ecco i risultati delle nostre esperienze :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $Ni(CO)_4$
4,8991	1,36	0,2776	47,36
9,2478	2,41	0,2606	44,46

I numeri ottenuti, sebbene un po' inferiori al valore teorico, nondimeno non lasciano dubbio che la legge del Raoult è applicabile anche a questo composto. Il peso molecolare che si calcolerebbe dalla prima esperienza, che è la più attendibile perchè si riferisce a una soluzione più diluita, sarebbe di 176,5 invece di 170,6 che corrisponde a $Ni(CO)_4[Ni = 58,6]$.

Determinammo il peso specifico ed il coefficiente di dilatazione del liquido servendoci del metodo dilatometrico e di quello pienometrico insieme combinati : non credemmo opportuno di esperimentare a temperature superiori a 36^0, giacchè il liquido scaldato per un certo tempo anche questa temperatura comincia già a decomporsi. Le pesate furono ridotte al vuoto : le densità sono riferite all'acqua a 4^0. Nella tabella seguente sono riuniti i risultati delle nostre esperienze

Temperatura	Peso specifico	Volume specifico	Volume riferito a quello a $0^0 = 1$	
			trovato	calcolato
0^0	1, 35613	0, 73739	1, 00000	1, 00000
$4,8^0$	1, 34545	0, 74324	1, 00793	1, 00792
14^0	1, 32446	0, 75502	1, 02391	1, 02392
20^0	1, 31032	0, 76317	1, 03496	1, 03492
25^0	1, 29832	0, 77023	1, 04454	1, 04444
30^0	1, 28644	0, 77734	1, 05417	1, 05428
36^0	1, 27132	0, 78568	1, 06671	1, 06652

Il volume *calcolato* dell' ultima colonna sarebbe quello che si ha per mezzo della formola

$$V_t = 1 + 0,0016228\, t + 0,000006068\, t^2 + 0,00000000505\, t^3.$$

Il coefficiente medio di dilatazione cubica tra 0^0 e 36^0 sarebbe 0,001853. Il nichel tetracarbonile è, dopo l'etere etilico ed il cloruro di etile, quello che ha il maggior coefficiente medio di dilatazione tra i liquidi organici bene studiati. Tra i composti liquidi inorganici non vi è che il tetracloruro di silicio che abbia un coefficiente più alto. Il peso specifico del composto al punto di ebollizione sarebbe 1,25406 e per conseguenza 136,04 il suo volume molecolare.

La formula del Mendelieff con una sola costante $V_t = \frac{V_0}{1-kt}$ (1) non è sufficiente per esprimere con esattezza la dilatazione del liquido : tra i valori calcolati e i trovati si hanno differenze che valgono sino a 6 e 7 unità della quarta decimale.

La temperatura critica del composto calcolata secondo la formola di Thorpe e Rücker (2)

$$\theta = \frac{TV_t - 273}{2(V_t - 1)}$$

sarebbe di 151^0 (gradi Celsius), prendendo per il calcolo i dati riferibili all'esperienza fatta a 36^0. Naturalmente a questo numero non è da attribuirsi un grande valore, tanto più che la formola del Mendelieff non è applicabile rigorosamente al composto.

Determinammo il potere rifrangente del nichel tetracarbonile col metodo delle deviazioni prismatiche rispetto alle righe α β γ dello spettro dell' idrogeno e a quelle del litio, sodio e tallio. Adoperammo due spettrometri : un magnifico istrumento di Starke in Vienna, messo gentilmente a nostra disposizione dal senatore Blaserna, ed uno spettrometro di Hildebrand e Schramm in Freiberg il primo dà l' approssimazione di 2'', il secondo di 3''. Le espe-

(1) Ann. Ch. Ph. (6) II, pag. 271. Anno 1884.
(2) Journ. Chem. Soc., vol. XLV, pag. 135. Anno 1884.

rienze le eseguimmo a tre temperature diverse facendo uso di un prisma metallico a temperatura costante (1). Nelle due piccole tabelle seguenti sono riuniti i resultati delle nostre osservazioni e dei nostri calcoli: nella prima tabella vi sono i valori degli indici di rifrazione, del peso specifico e della dispersione: questa l'abbiamo calcolata secondo la formula del Gladstone, secondo quella del Ketteler e secondo quella recentemente proposta dal Brühl: nella seconda tabella sono i valori dei poteri rifrangenti specifici e molecolari, sia rispetto alla formula Gladstone-Landolt, sia rispetto a quella Lorenz-Lorentz, ed i valori della rifrazione atomica del nichel, nell'ipotesi che il gruppo CO conservi nel composto la sua rifrazione molecolare, quale si calcola per mezzo dei valori adottati per le rifrazioni atomiche di C e di O'' nei composti inorganici. Introducendo invece il valore di CO trovato esperimentalmente che è 7,50, secondo le esperienze di Dulong (riga D) per la formula n e 5,00 per la formula n^2, si avrebbe come rifrazione atomica del nichel il valore di circa 25,19 per la formula n: per la formula n^2 un valore presso a poco uguale a quello che si ha nella tabella. Naturalmente l'ipotesi che il gruppo CO abbia in questo composto la rifrazione che ha l'ossido di carbonio allo stato libero, o quella che si calcola nel modo anzi detto, non è completamente giustificata: è però molto probabile per tutto ciò che sappiamo che le variazioni dovute al gruppo CO non sieno molto grandi e che per conseguenza esse non possano modificare al più che di poche unità la rifrazione atomica del nichel (2). Non abbiamo dato il potere rifrangente atomico del nichel rispetto alla riga D per la formula n perchè le costanti relative non sono state ancora calcolate: per la formula n^2 ci siamo serviti delle costanti di Conrady C = 2,592 ; O'' = 2,287 (3).

(1) Vedere la memoria del Dott. T. Costa, „Sulle correlazioni fra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature. „ Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie 4ª, vol. VI, pag. 245, anno 1889.

(2) Tanto CO che Cl_2 conservano ad esempio il loro potere rifrangente nel cloruro di carbonile. Il valore di CO nei chetoni, nelle aldeidi ecc. è presso a poco uguale a quello che ha allo stato libero.

(3) Zeitschrift für physikalische Chemie. T. III, pag. 210, anno 1889.

I.

Temperatura	Peso specifico	μ_{Li}	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	μ_{Tl}	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma} - 1}{\mu^2_{H_\alpha} - 1}$	$\frac{\frac{\mu^2_{H_\gamma} - 1}{(\mu^2_{H_\gamma} + 2)} d}{\frac{\mu^2_{H_\gamma} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)} d}$
4,8°	1,34545	1,45312	1,45468	1,46189	—	1,48242	1,50145	0,03476	1.1239	0,01761
10°	—	1,44956	1,45117	1,45843	1,46711	1,47866	1,49751	0,03475	1,1236	0,01760
14°	1,32446	1,44689	1,44810	1,45557	1,46418	1,47544	1,49411	0,03474	1,1234	0,01764
							Media	0,03475	1,1236	0,01762

II.

Temperatura	$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	Rifrazione atomica di Ni(Hα)	$\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P \frac{\mu_D - 1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)\, d}$	$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)\, d}$	Rifrazione atomica di Ni(Hα)	$\frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)\, d}$	$P \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)\, d}$	Rifrazione atomica di Ni(Hα)
4,8°	0,3379	57,65	24,05	0,3433	58,57	0,2015	34,38	15,61	0,2043	34,85	15,33
10°	0,3383	57,71	24,11	0,3437	58,63	0,2020	34,46	15,69	0,2048	34,94	15,42
14°	0,3383	57,71	24,11	0,3440	58,69	0,2022	34,49	15,72	0,2051	34,99	15,47
Media	0,3382	57,69	24,09	0,3437	58,63	0,2019	34,44	15,67	0,2047	34,93	15,51

Esaminando la tabella I si vedo che il composto ha una dispersione assai forte: la dispersione del solfuro di carbonio secondo la formula del Ketteler sarebbe di 1,1153 (temperatura 18^0), ossia un po' minore di quella che ha il $Ni(CO)_4$: invece considerando la formula del Gladstone il solfuro di carbonio sarebbe un po' più dispersivo. Gli indici di rifrazione della sostanza variano molto col variare della temperatura: la formula che esprimerebbe con sufficiente esattezza le variazioni sarebbe, per la riga Hγ, la seguente:

$$\mu^t_{H_\gamma} = 1,50537 - 0,00080t \ :$$

il valore Δ_{10} (Hγ) per $Ni(CO)_4$ si avvicina molto a quello corrispondente del $CS_2 = 0,00085$ ed è maggiore di quello dell'aldeide acetica $= 0,000618$.

In questo composto il nichel ha veramente una rifrazione atomica estremamente elevata. Sino a qui si ammetteva come rifrazione atomica del nichel il numero 10,4 (riga A dello spettro solare, formula *n*) dato dal Gladstone (1) e da lui dedotto dal potere rifrangente molecolare del cloruro, solfato e nitrato di nichel in soluzione acquosa: tale valore non si può considerare come molto esatto, giacchè essendo stato dedotto dallo studio delle soluzioni saline esso dipende dai valori adottati per la rifrazione dei residui alogenici, valori sui quali non vi è ancora accordo tra i diversi scienziati: aggiungasi di più, nel caso speciale, che solo pel solfato il Gladstone potè fare esperienze per le tre righe A—D—G dello spettro solare; per il nitrato ed il cloruro dovette limitarsi a determinare gli indici rispetto alla sola riga D. Ad ogni modo si può ammettere che, secondo le esperienze del Gladstone, il valore della rifrazione atomica del nichel non deve allontanarsi molto dal numero 10.

Noi abbiamo fatto esperienze sopra le soluzioni di solfato e di cloruro di nichel purissimi, ottenuti per mezzo del nichel tetra-

(1) Philosophical Transaction, vol. 160, parte I, pag. 9, anno 1870. Più tardi il Gladstone attribuì al Ni la rifrazione atomica 9,9 in base a nuovi calcoli, ma non a nuove esperienze (American Journal of Science, vol. XXIX, pag. 57, anno 1885). Nella prima memoria il Gladstone aveva adottato per il nichel il peso atomico 58,8; nella seconda adottò il peso atomico 58.

carbonile. Le determinazioni furono eseguite alla temperatura di 13,4° per il solfato, e a quella di 14,4° pel cloruro.

	Concentrazione	Densità della soluzione	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}
Solfato di nichel	8, 5831	1,08940	1,34798	1, 34975	1, 35102
Cloruro di nichel	8, 6409	1,10251	1,35593 *	1, 35793	1, 36276

	Concentrazione	$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$ (sostanza)	$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2) d}$ (sostanza)	$P \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2) d}$
Solfato di nichel	8, 5331	0,1853	28,55	0, 1042	16, 11
Cloruro di nichel	8, 6409	0,2256	29,24	0, 1239	16, 06

* Questo valore è calcolato per mezzo della formula di Cauchy da μ_D e μ_{H_β}

Dalle esperienze relative al solfato si ricavano per la rifrazione atomica del nichel rispetto alla formula *n* dei numeri che variano tra 8,38 (per SO_4 prendendo il valore del Nasini = 20,27) e 11,15 (per SO_4 adottando il valore del Kanonnikoff = 17,50 : da quelle relative al cloruro dei numeri che variano tra 8,04 (pel cloro adottando il valore 10,6 dei composti inorganici) e 9,64 (pel cloro adottando il valore 9,8 dei composti organici) : per la formula n^2 si hanno dei numeri meno differenti fra di loro che oscillano tra 4,00 e 4,53. Ad ogni modo si hanno sempre dei valori lontanissimi da quelli che valgono pel nichel tetracarbonile, i quali sono circa tre volte più grandi.

Anche il nichel metallico atudiato dal Kundt, dal Du Bois e dal Rubens (1) col metodo delle deviazioni prismatiche ha una

(1) Kundt, Wiedemann's Annalen XXXIV, pag. 469, anno 1888. — Du Bois e Rubens, Wiedemann's Annalen XLI, pag. 505, anno 1890.

rifrazione atomica assai poco elevata: prendendo il valore dell'indice di rifrazione rispetto alla riga del litio e per densità del metallo il numero 8.9 (determinazione di Schroeder) noi avremmo per il nichel metallico:

$$\frac{n-1}{d} = 0,1045 \; ; \; P\frac{n-1}{d} = 6,12$$

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0,05348; \; P\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 3,13 \, ,$$

valori anche minori di quelli che deduconsi dai sali di nichel, pur tenendo conto che le misure riferisconsi alla riga del litio. Per l'ossido di nichel, NiO, il cui indice di rifrazione fu pure determinato dal Kundt, noi avremmo, adottando per la sua densità il numero 6,66 trovato dal Rammelsberg, i seguenti valori per la luce rossa:

$\frac{n-1}{d} = 0,1772$; $P\frac{n-1}{d} = 13,22$; Rifrazione atomica di Ni$=9,82$.

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0,0834$; $P\frac{n^2-1}{(n_2+2)2} = 6,22$; Rifrazione atomica di Ni $= 3,98$.

Abbiamo voluto studiare i composti che il solfato ed il cloruro di nichel formano addizionando alcune molecole di ammoniaca (sino a sci) e nei quali il nichel sembra manifestare una potenza di combinazione maggiore che nei sali ordinari: e ciò allo scopo di vedere se questa unione produceva un innalzamento del potere rifrangente, la qual cosa sarebbe riuscita di straordinaria importanza per il confronto col nichel tetracarbonile. Abbiamo preparato i composti sciogliendo i sali in una soluzione concentrata di ammoniaca, precipitando con alcool e seccando poi sotto la campana pneumatica in atmosferica di ammoniaca: in soluzione abbiamo avuto combinazioni con quattro molecole di ammoniaca pel cloruro, con due molecole pel solfato. Pel solfato di nichel ammoniacale studiammo una soluzione contenente 11,367 $^0/_0$ di $NiSO_4 . 2NH_3$; per il cloruro di nichel ammoniacale una soluzione contenente

8,516 % di $NiCl_2 . 4NH_3$: i valori ottenuti corrispondono presso a poco alla somma delle rifrazioni molecolari dei rispettivi sali di nichel e dell'ammoniaca in soluzione acquosa: in altri termini il nichel conserva la rifrazione atomica da esso posseduta nei sali. Esaminammo queste soluzioni allo spettroscopio e trovammo, in conformità di quanto era già stato osservato per una soluzione di cloruro di nichel in ammoniaca, che tanto la soluzione di solfato quanto quella di cloruro ammoniacale presentano una banda di assorbimento caratteristica assai sfumata ai bordi il cui massimo d'intensità è nel giallo in prossimità della riga D e che si estende colle sue ultime sfumature da un lato nell'arancio sino a $\lambda = 6296$, dall'altro nel verde sino a $\lambda = 5543$.

È assai importante di osservare che il nichel è tra tutti gli elementi sin qui studiati quello che presenta le maggiori differenze nella rifrazione atomica: il suo potere rifrangente atomico nel nichel tetracarbonile è da tre a quattro volte maggiore di quello che possiede allo stato metallico e nei sali. Ciò starebbe a confermare l'ipotesi accettata da molti che principale causa delle variazioni nel potere rifrangente degli elementi sia la variazione nella valenza che manifestano e che precisamente il potere rifrangente aumenti coll'aumentare del potere di combinazione. Ora il nichel, che si manifesta pel solito bivalente, è con molta probabilità ottovalente nel composto da noi studiato, nel quale, per tutte le reazioni sin qui conosciute, sembra che il gruppo CO sia contenuto in quelle condizioni in cui trovasi nell'ossido di carbonio: nel nichel tetracarbonile l'elemento avrebbe esplicata la sua massima capacità di saturazione, per esso prevista dal Mendeleieff quando lo pose nel gruppo VIII del suo sistema di classificazione.

Prima di chiudere questo lavoro ci corre l'obbligo di ringraziare il dottor Tullio Costa per il valido ed intelligente aiuto da lui prestatoci nelle nostre esperienze.

Roma. Istituto chimico, Aprile 1891.

Azione del perossido d'idrogeno e dell'acqua satura di anidride carbonica sul magnesio metallico;

nota di GIOVANNI GIORGIS.

(*Giunta il 12 giugno 1891*).

Secondo Weltzien (1) *l' acqua ossigenata agisce lentamente sul magnesio, dando un liquido fortemente alcalino, che contiene idrato normale* $Mg(OH)^2$ *e che, svaporato a secchezza a bagno maria, lascia una massa bianca, fortemente alcalina, tutta solubile nell' acqua.* Questa notizia si trova riprodotta in molti trattati di Chimica e nel manuale di Gmelin-Kraut (2) è riferita con un punto interrogativo.

Sembrando strano anche a me questo comportamento, ho voluto ripetere l'esperienza.

Come aveva fatto notare Weltzien, l' acqua ossigenata agiva lentamente sul magnesio e dopo poco tempo potevo constatare con una carta reattiva che il liquido era diventato alcalino.

Dopo alcuni giorni però notai la formazione di cristalli aghiformi, i quali, raccolti ed asciugati fra carta, facevano effervescenza quando venivano trattati con acido cloridrico, cristalli di cui tace il Weltzien.

Mi venne allora il dubbio che l' effervescenza fosse dovuta ad anidride carbonica e che mi trovassi perciò in presenza di un carbonato di magnesio.

E questo dubbio era d' altrettanto più naturale, inquantochè certamente nell' acqua ossigenata da me impiegata (ottenuta con biossido di bario ed acido solforico) (3) era sciolta dell' anidride

(1) Ann. Chem. Pham. CXXXVIII, 132.

(2) Gmelin-Kraut Handb. d. Chem. II, 1°, 430.

(3) Lo stesso può dirsi dell'acqua ossigenata che usava il Weltzien: infatti egli la preparava trattando il biossido di bario con anidride carbonica, oppure con acido solforico diluito; nel primo caso, cioè quando impiegava l' anidride carbonica, quantità piuttosto rilevanti di essa restavano disciolte nel liquido; mentre poi non si poteva escluderne la presenza neppure nel caso in cui si adoperava l'acido solforico, poichè il biossido di bario contiene, in generale, quantità non indifferenti di carbonato.

carbonica, e d' altra parte poi l' esperienza che durava parecchi giorni, era fatta in presenza dell'aria ed in un ambiente in cui la produzione di anidride carbonica è piuttosto grande. Volli quindi ripetere l'esperienza con acqua ossigenata priva di acido carbonico e fuori del contatto dell'aria.

A tale scopo preparai dell' acqua ossigenata appena acida mediante l'azione dell'acido solforico sul biossido di bario purissimo, ottenuto col metodo di Brodie, e la tenni per parecchi giorni nel vuoto sulla potassa in capsula di platino.

Dopo di ciò posi nell' acqua così preparata, circa due grammi di magnesio metallico, rifeci il vuoto ed abbandonai il tutto a sè per parecchi giorni.

Il liquido, come nel caso descritto da Weltzien, diventava alcalino; l'alcalinità però era assai minore di quando io facevo l'esperienza in contatto dell' aria, con acqua ossigenata non del tutto priva di anidride carbonica.

Evaporando a secco nel vuoto, oppure a bagno maria, dal liquido stesso si separava un residuo non più cristallino, ma fioccoso, che si discioglieva poco in acqua priva di anidride carbonica. Ciò sarebbe in contraddizione colla completa solubilità osservata dal Weltzien stesso; nè io saprei rendermi ragione di tale divergenza.

Avendo osservato la formazione dei cristalli aghiformi nell' acqua ossigenata (ottenuta coi soliti metodi) rimasta per molto tempo in contatto del magnesio, ho creduto utile lo studiare quale azione abbia su questo metallo l'acqua distillata purissima satura di anidride carbonica.

A tale scopo in diverse capsule di platino e di porcellana (1), ponevo circa due grammi di magnesio metallico con circa 300 cc. di acqua distillata; poscia mediante un tubo di platino facevo gorgogliare per diverse ore dell' anidride carbonica (lavata prima in una soluzione di potassa e quindi in acqua leggermente aci-

(1) Ho voluto fare l' esperimento anche in capsula di platino ed adoperare un tubo di platino per far gorgogliare l'anidride carbonica, per eliminare il dubbio che l'alcalinità del liquido potesse essere dovuta a qualche traccia di alcali rimasta in esso per aver adoperato oggetti di vetro o di porcellana; d'altra parte poi ebbi cura di assicurarmi che il magnesio adoperato neppure non ne conteneva oppure si trattava di quantità trascurabili.

dulata con acido solforico), finchè cioè la soluzione era completamente satura.

Notavo che il liquido diveniva dopo poco tempo fortemente alcalino ed il magnesio era subito attaccato abbastanza energicamente con svolgimento d' idrogeno ; l' azione man mano andava diminuendo e dopo dieci e dodici ore lo svolgimento di gaz era quasi del tutto cessato. Allora decantavo una metà del liquido di ogni capsula in un'altra e lasciavo il tutto a sè (1).

Si venivano successivamente formando dei cristalli aghiformi, che colla lente ed al microscopio si scorgevano essere analoghi a quelli descritti da Marignac (2) come appartenenti al sistema rombico e aventi la composizione $MgCO^3 . 3H^2O$.

Dopo alcuni giorni potei raccogliere in ciascuna capsula, circa due grammi di cristalli, che asciugai fra carta alla pressa. Calcinati in crogiuolo di platino fino a peso costante, essi mi hanno lasciato sempre un residuo di ossido di magnesio che si avvicinava più o meno a 28,99 %; ossia subirono una perdita oscillante intorno a 71,01 %, come si può vedere dalle determinazioni seguenti :

Cristalli ottenuti in capsula di porcellana in presenza di magnesio;

Sostanza	gr.	0,1518	
Residuo dopo calcinazione	„	0,0444	29,25 %
Perdita.	gr.	0,1174	70,75 „

Cristalli ottenuti in capsula di porcellana dopo tolto il magnesio;

(*a*)	Sostanza	gr.	1,0065	
	Residuo dopo calcinazione	„	0,2932	29,13 %
	Perdita.	gr.	0,7133	70,87 „
(*b*)	Sostanza	gr.	0,7849	
	Residuo dopo calcinazione	„	0,2292	29,20 %
	Perdita.	gr.	0,5557	70,80 „

(1) Volli vedere se si avevano prodotti diversi lasciando che la cristallizzazione avvenisse in presenza del magnesio, oppure in assenza di esso; ma, come si vedrà dai risultati che riporto più sotto, la sua presenza non ha influenza di sorta.

(2) Marignac (Recherch. 56: Rammelsberg's suppl. 7°).

Cristalli ottenuti in capsula di platino in presenza di magnesio;

Sostanza	gr.	0,5602	
Residuo dopo calcinazione	„	0,1608	28,70 %
Perdita	gr.	0,3994	71,30 „

Cristalli ottenuti in capsula di platino dopo tolto il magnesio;

Sostanza	gr.	0,4670	
Residuo dopo calcinazione	„	0,1353	28,98 %
Perdita	gr.	0,3317	71,03 „

Da tutti questi numeri si ricava:

	trovato (media)	calcolato
MgO	29,04	28,99
CO^2 } H^2O }	70,96	71,01
	100,00	100,00

Ciò mi confermava che mi trovavo in presenza del carbonato di magnesio suddetto descritto da Marignac:

MgO	40	28,99 %
CO^2	44	31,88 „
$3H^2O$	54	39,13
$MgCO^3 . 3H^2O$	138	100,00

Dalle esperienze ora descritte parmi possa rilevarsi:

a) Che il magnesio puro è ossidato in minima quantità dall'acqua ossigenata neutra; ma l'ossido risultante è appena solubile neil'acqua pura, quindi i fenomeni osservati dal Weltzien erano probabilmente dovuti ad impurezze contenute nei materiali impiegati.

b) Che l'acqua pura o l'acqua ossigenata cariche di anidride carbonica convertono il magnesio in carbonato neutrò; il prodotto che più comunemente si ottiene cristallizzato è $MgCO^3 . 3H^2O$.

c) La soluzione acquosa di anidride carbonica agisce quindi come un vero proprio acido ($H^2CO^3 + Mg = MgCO^3 + H^2$) ed offre un mezzo facile e diretto per ottenere il carbonato neutro di magnesio.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Analisi della sabbia silicea del monte Soratte;

di GIOVANNI GIORGIS.

(*Giunta il 12 giugno 1891*).

Sul versante est del Monte Soratte poco sotto il villaggio di S. Oreste, esiste un giacimento di sabbie silicee, disposte in istrati regolari, che si appoggiano con discordanza sui calcari giuresi del monte suddetto.

L'epoca di formazione a cui questi strati apparterrebbero, sembra doversi riferire al pliocene superiore e la loro potenza è rilevante.

Dall' analisi microscopica si rileva che la sabbia quarzosa è mescolata a feldspato ortose ed a piccole quantità di mica. Ciò mi fu perfettamente confermato dall' analisi chimica e basta dare uno sguardo ai risultati analitici per persuadersene.

Ove tutta l' allumina e la potassa infatti fossero allo stato di feldspato ortose esse dovrebbero stare nel rapporto $\frac{18,43}{16,93}$; invece per 18,43 di allumina, trovai solamente 14, 64 di alcali.

Ed è naturale inquantochè le piccole quantità di mica, la quale contiene solo il 10 per cento circa di alcali e la presenza di traccio di magnesia e di soda che hanno un peso molecolare minore di quello della potassa tendono a far aumentare il rapporto suddetto.

Ho creduto interessante tentare di eliminare colla levigazione il feldspato e la mica; perchè con ciò si verrebbe a migliorare assai dal lato industriale il prodotto che si arricchirebbe in silice libera; ma pur troppo se si guardano i dati che riporto nella terza colonna del quadro sottoposto, i risultati furono poco soddisfacenti.

Ho riferito i dati analitici alla sostanza seccata a 100^0 per renderli meglio confrontabili con quelli della terza colonna, ossia del prodotto levigato.

Acqua a 100° 0,20 *per* 100.

	Disgregazione con carbonato sodico-potassico	Disgregazione con acido fluoridrico	
	Sabbia naturale seccata a 100°	Sabbia naturale seccata a 100°	Sabbia levigata seccata a 100°
Allumina . . .	— —	3, 62	2, 99
Ossido ferrico . .	— —	traccie che non si determinarono vista la piccola quantità.	0, 11
Ossido di calcio . .	— —	traccie minime	traccie minime
Ossido di Magnesio .	— —	— —	— —
Potassa (traccie di soda)	— —	2, 88	2, 42
Anidride silicica . .	93, 52	93,50 (per differ.)	94,48 (per differ.)
	— —	100, 00	100, 00

La perdita al fuoco è stata di 0,25 per cento il che ci prova che l'acqua si elimina tutta a 100° e che non si hanno materie organiche. Giova notare che colla levigazione diminuisce il percentuale delle basi mentre aumenta quello della silice.

È impossibile calcolare la quantità di silice combinata non conoscendosi le proporzioni relative del feldspato e della mica; ammettendo che il feldspato fosse l'unica impurezza che accompagna la sabbia quarzosa, si giungerebbe ai seguenti risultati, che la presenza delle piccole quantità di mica non modificano certo per quanto riguarda il loro valore tecnico.

	Sabbia naturale	Sabbia levigata
Anidride silicica totale	93, 50	94, 48
Anidride silicica combinata . . .	12, 65	10, 49
Anidride silicica libera	80, 85	83, 99

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sopra un nuovo alcaloide estratto dal crisantemo;

memoria di F. MARINO ZUCO.

(*Giunta il 10 luglio 1891*).

I fiori di crisantemo, Crysantemum cinerariaefolium o Pyretrum cinerariaefolium , appartenenti alla famiglia delle Composte, tribù delle Senecionidee, si trovano in commercio polverizzati col nome di *Polvere insetticida*. Il crisantemo vegeta estesamente nella Croazia meridionale , nell' Erzegovina , nel Montenegro, in Dalmazia e in Persia.

Le ricerche chimiche , che si avevano prima che io cominciassi lo studio di questi fiori, erano molto limitate, riducendosi a poche analisi immediate o ad analisi di ceneri : le poche conoscenze, che si avevano, erano dovute al Prof. Ragazzini (1), al Prof. Maugini (2), ai Prof. Stefanelli e Sestini (3) , a M. Tousset (4), a Roter (5) e al Prof. G. Dal Sie (6).

Io da questi fiori ho isolato una nuova colesterina (7), un glucoside (8) e un alcaloide (9), che ho chiamato *Crisantemina* e di cui mi occupo nella presente memoria.

In questi fiori è contenuta una materia estrattiva speciale in grande abbondanza, la quale intralcia molto, tanto la separazione del glucoside, quanto quella dell'alcaloide. Ove prima essa non sia completamente isolata, non si ha nessuna reazione della presenza di un alcaloide nei liquidi estrattivi , anche adoperando i reattivi più sensibili. Fu questa probabilmente la causa , che impedì ai sopracitati Autori di potere isolare questa base.

(1) De Visiani prof. Roberto. " Di due piante insetticide. „ Memoria letta all'Accademia di Padova 1854.

(2) Polli G. Annali di chimica voi **24**, serie 8ª, 1862, p. 257.

(8) Lavori chimici italiani. Firenze 1863, p. 30.

(4) Journal de pharm. et chim. 1876, p. 139.

(5) The Pharmac. Journal. N. **317**, p. 72 e N. **322**, p. 172.

(6) Atti del R. Ist. Veneto T. V, Serie V e T. VI, Serie V.

(7) Rend. R. Accad. Lincei vol. V, fasc. **7**, p. 527.

(8) „ „ „ vol. VI, fas. **12**, p. 572.

(9) „ „ „ vol. VI, fas. **12**, p. 574 e vol. VII, fasc. **2**, pag. 121

Dopo una serie di tentativi sono giunto a stabilire per l'estrazione della crisantemina il seguente metodo, che mi ha fornito buoni risultati.

10 Kg. di fiori si fanno bollire in una quantità di acqua distillata corrispondente a circa tre volte il volume di essi, continuando il riscaldamento per due o tre ore: si filtrano poi per un filtro di tela ed in ultimo si spremono al torchio. Si ripete di nuovo il trattamento medesimo sulla massa spremuta impiegando lo stesso volume di acqua ed i liquidi si svaporano fino a ridurli a circa trenta litri.

Questo liquido, di colore giallo e di reazione acida alle carte, si tratta con acetato neutro di piombo, in leggero eccesso, il quale dà un abbondantissimo precipitato: si filtra per tela ed il liquido filtrato si rende neutro con idrato sodico e poi si precipita con acetato basico di piombo, che dà anch'esso un precipitato abbondantissimo.

Quando l'acetato basico non precipita più, si aggiunge dell'idrato sodico sino a precipitare quasi tutto il sale piombico rimasto in soluzione: si filtra ed il liquido filtrato si tratta con idrogeno solforato, il quale separa le ultime tracce di piombo; si filtra di nuovo il liquido e si svapora sino a ridurlo a circa due litri.

Il liquido denso, che rimane dallo svaporamento, si tratta con un egual volume di acido solforico diluito 1 a 5 e si fa bollire lungamente, finchè tutto l'acido acetico sia completamente scacciato e tutta la materia zuccherina completamente resinificata. Si può impunemente prolungare per molto tempo l'ebollizione, stante che l'acido solforico, anche concentrato, non ha azione sull'alcaloide. Si filtra per lana di vetro e si riporta il liquido al primitivo volume, ripetendo di nuovo l'ebollizione, finchè non si veda più formarsi materia resinosa. Allora si diluisce il liquido e si decolora con carbone animale tante volte, finchè si ottiene un liquido colorato leggermente in giallo, il quale è precipitato con un eccesso di ioduro doppio di bismuto e potassio, curando di aggiungere poco per volta il reattivo e di agitare continuamente.

Tutto l'alcaloide si depone sotto forma di polvere cristallina pesante di colorito rosso vivo. Si decanta il liquido, si lava il precipitato prima per decantazione con acqua acida per acido

solforico e poi si finiscono i lavaggi alla pompa. Questo sale doppio sospeso nell'acqua si decompone con una corrente d'idrogeno solforato prima a freddo e poi a caldo, si filtra ed il liquido, dopo scacciato l'idrogeno solforato, si tratta con carbonato di piombo, allo scopo di eliminare tutto l'acido iodidrico libero; quindi si filtra e si ritratta con ossido di argento per eliminare completamente l'acido iodidrico combinato all'alcaloide.

Il liquido filtrato contiene solo tracce di ossido d'argento, che mentre si concentra a bagno maria si va deponendo a poco a poco. Dopo lo svaporamento s'ottiene l'alcaloide in forma d'uno sciroppo leggermente colorato in giallo, ma allo stato di sufficiente purezza.

Ove si voglia averlo purissimo o si ripete il trattamento col ioduro di bismuto e potassio o anche meglio si precipita sotto forma di cloroaurato.

Da dieci kg. di fiori, la quantità di alcaloide, che si ottiene, è di circa 15 a 20 grammi, a seconda che i fiori sono *a fiore aperto* o a *fiore chiuso*; sono da preferirsi sempre questi ultimi, come quelli che danno maggiore rendimento in alcaloide.

La crisantemina pura è uno sciroppo incoloro, il quale tenuto nel vuoto, comincia a cristallizzare in aghetti setacei incolori e disposti a rosetta: se si lascia lungamente nel vuoto sull'acido solforico i cristalli aumentano sino ad avere una massa cristallina molle, però non si arriva mai ad eliminare tutta l'acqua e perciò non si può eseguire l'analisi della base libera.

L'alcaloide si può impunemente riscaldare anche per molto tempo a bagno maria, però al di sopra di 100° si comincia a decomporre dando odore di trimetilammina.

Le soluzioni acquose di crisantemina reagiscono alcaline tanto alle carte di curcuma, che a quelle di tornasole; assorbono però l'anidride carbonica dell'aria quindi non può adoperarsi con vantaggio la tintura di tornasole nelle determinazioni volumetriche di esse: riesce meglio l'impiego del metilorange, il quale in questo caso è sensibilissimo.

La crisantemina è un alcaloide biacido: però in soluzione diluita si comporta cogli acidi come un alcaloide monoacido, quindi nelle sue valutazioni volumetriche, bisogna ricordare, che la quantità di acido saturato, va riferita all'alcaloide come base monoacida.

L' alcaloide è solubilissimo in alcool etilico e metilico : è insolubile in etere , cloroformio e benzina : le sue soluzioni acquose, anche concentrate, non sono estratte da questi solventi.

I sali di crisantemina si comportano con i reattivi generali degli alcaloidi nel seguente modo:

Col ioduro di bismuto e potassio precipitato fioccoso giallo aranciato, che coll' agitazione diventa cristallino e di colorito rosso vivo.

Col ioduro di mercurio e potassio precipitato bianco giallastro.

Col ioduro di platino e sodio precipitato bruno.

Col cloruro di oro precipitato giallo cristallino, solubile a caldo e col raffreddamento ricristallizza.

Col cloruro di platino nessun precipitato.

Coll'acido picrico „ „

Coll'acido tannico „ „

Col cloruro mercurico „ „

La crisantemina è completamente inattiva alla luce polarizzata, anche facendo l'osservazione con una soluzione concentrata e con un tubo lungo 30 cm.

Fisiologicamente la crisantemina è un alcaloide innocuo. Ho eseguito delle esperienze sopra rane, conigli , sorci e cani ed ho sempre constatato, che questa base, è completamente inoffensiva.

La crisantemina forma cogli acidi dei sali , quasi tutti solubilissimi nell' acqua e molti anche deliquescenti, come i cloridrati, i solfati, i nitrati : tra i sali insolubili va notato il cloroaurato e il ioduro doppio di bismuto e crisantemina.

I cloridrati , tanto quello neutro quanto il monocloridrato , si presentano cristallizzati in piccoli aghi incolori, solubilissimi in acqua ed alcool assoluto, ed entrambi sono deliquescenti. Il monocloridrato si prepara facilmente, quando ad una soluzione diluita di base si aggiunga tanto acido cloridrico diluito fino a raggiungere la neutralità alle carte di tornasole.

Tra i sali più importanti bisogna notare il ioduro doppio di bismuto e crisantemina : quando ad una soluzione diluita di cloridrato o meglio di solfato della base, si aggiunge goccia a goccia ioduro doppio di bismuto e potassio , si osserva un precipitato fioccoso giallo aranciato, il quale appena formato si scioglie nell'eccesso d'alcaloide; ma dopo l' impiego di un eccesso di reattivo

tutto il sale si precipita sotto forma fioccosa. Agitando il liquido con un cannello di vetro, cominciano prima a formarsi delle strie lungo le pareti del vaso e poi tutto il precipitato diventa cristallino in forma d'una polvere pesante di colore scarlatto, che guardato al microscopio si vede formato da tanti piccoli prismi. Questo sale è pochissimo solubile nell' acqua fredda, un po' più solubile nell'acqua calda, dalla quale si depone cristallizzato.

Il cloroaurato di crisantemina si presenta ben cristallizzato in piccolissimi prismi di un colorito giallo d' oro, poco solubile in acqua fredda, molto invece in quella calda, dalla quale si depone per raffreddamento in piccoli cristalli splendenti. E solubilissimo nell'alcool assoluto ed anche abbastanza solubile in un miscuglio, a parti eguali, di alcool e d' etere. Quando il sale è puro è poco alterabile alla luce.

L'analisi di questo sale ha dato:

I. gr. 0,7486 di clcroaurato di crisantemina hanno dato di

Anidride carbonica	gr.	0,4874
Acqua	„	0,2169

gr. 0,3083 di cloroaurato hanno dato di Au. gr. 0,1264.

gr. 0,3224 di cloroaurato hanno dato di Az. a 0^0 e 760^{mm} cc. 7,3.

II. gr. 0,8386 di cloroaurato di crisantemina hanno dato di

Anidride carbonica	gr.	0,5455
Acqua	„	0,2454

gr. 0,3711 di cloroaurato hanno dato di Au. gr. 0,1529.

III. gr. 0,7897 di cloroaurato hanno dato di

Anidride carbonica	gr.	0,5086
Acqua	„	0,2379

gr. 0,3169 di cloroaurato hanno dato di Au. gr. 0,1309.

trovato %

	I.	II.	III.
C	17,74	17,75	17,56
H	3,22	3,24	3,34
Az	2,82	—	—
Au	41,25	41,20	41,30

media delle analisi		calcolato per $C^{14}H^{30}N^{2}O^{3}Au^{2}Cl^{8}$	
C	17,68	C	17,65
H	3,26	H	3,15
Az	2,82	Az	2,90
Au	41,25	Au	41,33

Io feci moltissime analisi di sali d' oro ed ho osservato, che spesso si formano dei miscugli con una o più molecole di cloruro di oro, che rendono impuro il cloroaurato di crisantemina.

Il cloroplatinato di crisantemina è solubilissimo nell'acqua e può aversi ben cristallizzato dalle soluzioni concentrate.

Si può preparare, aggiungendo un eccesso di cloruro di platino ad una soluzione di cloridrato neutro di crisantemina e concentrando nel vuoto la soluzione.

Quando il liquido è molto concentrato, si precipita il cloroplatinato dell'alcaloide con alcool assoluto, si lava alla pompa e si elimina l' alcool nel vuoto. Questo cloroplatinato si scioglie in pochissima acqua e si lascia a sè stesso sotto una campana sopra l'acido solforico.

Dopo molto tempo comincia a cristallizzare il sale in bellissimi prismi di un colorito giallo aranciato. Non contiene acqua di cristallizzazione ed ha dato all'analisi :

gr. 0,3482 di cloroplatinato hanno dato di Pt gr. 0,0995.

gr. 0,5541 di cloroplatinato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,4974
Acqua	„	0,2177

gr. 0,5030 di cloroplatinato hanno dato di Az a 0^{0} e 760^{mm} cc. 16,81.

trovato		calcolato per $C^{14}H^{30}N^{2}O^{3}PtCl^{6}$	
C	24,48	C	24,65
H	4,36	H	4,40
Az	4,19	Az	4,10
Pt	28,54	Pt	28,51

In base alle analisi dei sali di oro e di quelli di platino possiamo dare al cloridrato neutro di crisantemina la formola $C^{14}H^{30}N^{2}O^{3}Cl^{2}$, e quindi alla crisantemina la formola $C^{14}H^{28}N^{2}O^{3}$.

Azione del ioduro di metile sulla crisantemina.

Se la crisantemina si tratta con ioduro di metile in tubi chiusi, somma due gruppi metilici e s'ottiéne un nuovo alcaloide, il quale possiede entrambi gli atomi di azoto allo stato di ammonio.

Dieci grammi di crisantemina sono sciolti in 30 cc. di alcool metilico e scaldati con uno eccesso di ioduro di metile, in un tubo chiuso, alla temperatura di 100° per 2 giorni. Dopo un tale riscaldamento il liquido del tubo si distilla e si elimina l'eccesso di ioduro di metile e l'alcool metilico. Il residuo si scioglio in acqua e la soluzione si tratta con un eccesso di ossido umido di argento per eliminare tutto il iodio. La base messa in libertà è un miscuglio di crisantemina inalterata e della nuova base ammonica.

Per la separazione di questo miscuglio si presta bene il seguente metodo :

Si trasformano le basi nei rispettivi cloridrati e la soluzione, la quale dev' essere meno acida che sia possibile , si tratta con cloruro di platino in eccesso, il quale dà un abbondante precipitato cristallino color cannella, pochissimo solubile nell'acqua fredda, di cloroplatinato del nuovo ammonio, mentre la crisantemina sotto forma di cloroplatinato rimane nelle acque madri.

Questo nuovo cloroplatinato si sospende in acqua a cui si aggiunge qualche goccia di acido cloridrico e si scalda a bagno maria : tutto il sale si scioglie e per raffreddamento cristallizza in piccoli aghi giallo-aranciati.

Questo cloroplatinato è pochissimo solubile nell' acqua fredda, poco più in quella calda; è discretamente solubile nell'acqua calda leggermente acida per acido cloridrico ; è insolubile nell' alcool assoluto.

Se il cloroplatinato dell' ammonio si tratta con idrogeno solforato, s'ottiene il cloruro il quale è solubilissimo nell'acqua, anzi è deliquescente; però lasciato nel vuoto sopra l' acido solforico cristallizza in forma di piccoli aghi aggruppati. È pochissimo solubile nell' alcool assoluto e freddo, mentre si scioglie molto bene nell' alcool assoluto e caldo. Da questa soluzione alcoolica bollente cristallizza per raffreddamento il cloruro in forma di aghi incolori confusamente aggruppati.

La base ammonica è uno sciroppo, il quale nel vuoto dopo molto tempo comincia a cristallizzare.

L'analisi del cloroplatinato ha dato:

gr. 0,3780 di cloroplatinato hanno dato di Pt gr. 0,1030.

gr. 0,4965 di cloroplatinato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,4875
Acqua	„	0,2140

	trovato		calcolato per $C^{16}H^{31}N^{2}O^{3}PtCl^{6}$
C	26,77	C	27,06
H	4,80	H	4,79
Pt	27,25	Pt	27,34

Azione degli ossidanti sulla crisantemina.

Parecchi furono i mezzi ossidanti adoperati sulla crisantemina. Tanto coll'ipobromito sodico, quanto col miscuglio cromico o col permanganato potassico in soluzione alcalina o acida, ottenni sempre, variando soltanto il rendimento, un solo prodotto di ossidazione, che io chiamo *ossicrisantemina.*

(Chiamo in tal modo la crisantemina in cui il gruppo alcoolico è stato trasformato in gruppo carbossilico, cioè l' ossicrisantemina differisce dalla crisantemina per un atomo di ossigeno al posto di due d'idrogeno).

10 gr. di crisantemina sono sciolti in un litro d'acqua alla quale si aggiungono 100 gr. di idrato sodico: mentre si tiene il pallone, che contiene questa soluzione, in un luogo freddo, vi si aggiunge a goccia a goccia del bromo: le prime porzioni d' ipobromito che si formano spariscono subito; in seguito la reazione è più stentata, ma dopo 24 ore si può ritenere completa. L'operazione è finita quando un eccesso d' ipobromito rimane persistente nella soluzione.

Si tratta allora il liquido con anidride solforosa, si acidifica con acido solforico e si precipita con ioduro doppio di bismuto e potassio il nuovo alcaloide.

Si forma un precipitato fioccoso, giallo aranciato, il quale passa rapidamente allo stato cristallino.

Il ioduro doppio di bismuto ed ossicrisantemina si presenta in

polvere cristallina, di colore scarlatto pochissimo solubile nell'acqua fredda, abbastanza solubile in quella calda, dalla quale cristallizza spesso in forma di aghi lunghi giallo-aranciati.

Il composto bismutico sospeso in acqua distillata si decompone a caldo con l'idrogeno solforato, si elimina l'acido iodidrico con ossido d'argento e si ha infine una soluzione acquosa di ossicrisantemina, la quale scioglie una quantità ragguardevole di ossido d'argento.

Per eliminare tutto l'argento disciolto, alla soluzione diluita e calda di ossicrisantemina si aggiunge a goccia a goccia una soluzione di acido cloridrico diluito. finchè non si ha più intorbidamento di cloruro di argento: si filtra e il liquido, che reagisce leggermente acido alle carte di tornasole, si svapora prima a bagno maria e poi nel vuoto.

L'ossicrisantemina è uno sciroppo, che lasciato lungamente nel vuoto comincia a cristallizzare lentamente fino a rapprendersi in una massa cristallina deliquescentissima. Le sue soluzioni reagiscono acide alle carte di tornasole. Essa si combina agli acidi per formare dei sali come pure agli alcali forti, potassa e soda, e forma dei sali potassici e sodici solubilissimi in acqua e alcool.

L'ossicrisantemina è un alcaloide biacido come la crisantemina, quindi combinandosi con l'acido cloridrico forma un monocloridrato ed un bicloridrato.

Il bicloridrato si presenta in massa cristallina deliquescente, solubilissima anche nell'alcool assoluto tanto a freddo quanto a caldo. Il monocloridrato invece è anch'esso solubilissimo nell'acqua e deliquescente, ma nell'alcool assoluto e freddo è poco solubile: si può quindi preparare purissimo questo sale nel seguente modo:

Un determinato peso di sale di oro si sospende nell'acqua, si decompone con l'idrogeno solforato e si mette poi la base in libertà con l'ossido d'argento, eliminando con l'acido cloridrico tutto l'argento disciolto. Si aggiunge quindi al liquido una quantità determinata di acido cloridrico, nella proporzione voluta per formare il monocloridrato ed il liquido si svapora primo a bagno maria e poi nel vuoto. La massa cristallina rimasta, si riprende con alcool assoluto caldo e la soluzione alcoolica si lascia cristallizzare per lento svaporamento.

Il monocloridrato di ossicrisantemina si presenta in una massa

cristallina incolore, formata da tanti piccoli aghetti splendenti. Se nella preparazione, per qualche piccola eccedenza in acido cloridrico, si sia formato un po' di bicloridrato, questo rimane disciolto nell'alcool. Dopo una seconda cristallizzazione, il sale si secca alla stufa a 100° e si può sottoporre all'analisi:
gr. 0,2955 di monocloridrato hanno dato di:

Anidride carbonica gr. 0,5625
Acqua „ 0,2291

gr. 0,3501 di monocloridrato hanno dato di Az a 0° 760^{mm} cc. 24,8
gr. 0,4189 di monocloridrato hanno dato di AgCl gr. 0,1853.

	trovato		calcolato per $C^{14}H^{27}N^{2}O^{4}Cl$
C	51,94	C	52,07
H	8,61	H	8,37
Az	8,87	Az	8,68
Cl	11,05	Cl	11,00

Il cloroaurato di ossicrisantemina si prepara aggiungendo ad una soluzione di bicloridrato un eccesso di cloruro di oro: si ottiene un precipitato giallo, pesante, il quale si cristallizza sciogliendolo nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento cristallizza il sale in bellissime lamine esagonali, splendenti, di un colore giallo di oro, pochissimo solubile nell' acqua fredda, molto invece in quella calda: cristallizza senza acqua di cristallizzazione.

Ha dato all'analisi:

I. gr. 0,8627 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica gr. 0,5487
Acqua „ 0,2318

gr. 0,3896 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1581.

II. gr. 0,7452 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica gr. 0,4730
Acqua „ 0,2004

gr. 0,3841 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1559.

III. gr. 1,01 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,6436
Acqua	„	0,2707

gr. 0,2227 di cloroaurato hanno dato di Au 0,0907.

	trovato °/₀		
	I.	II.	III.
C	17,34	17,31	17,37
H	2,98	2,98	2,97
Au	40,58	40,60	40,73

	media °/₀	calcolato °/₀ per $C^{14}H^{28}N^2O^4Cl^8Au^2$	
C	17,33	C	17,43
H	2,97	H	2,90
Au	40,63	Au	40,68

Dalle descritte analisi resta stabilito, che la formola dell'ossicrisantemina è $C^{14}H^{26}N^2O^4$, mentre quella della crisantemina è $C^{14}H^{28}N^2O^3$.

La crisantemina è molto resistente all' azione degli ossidanti, infatti se si tratta la base in soluzione solforica con un eccesso di miscuglio di bicromato potassico ed acido solforico e si scalda a bagno maria, tutta la crisantemina si trasforma in ossicrisantemina e l' ossidazione si ferma. Per quanto si continui il riscaldamento non si va al di là di questo prodotto di ossidazione ed il rendimento può dirsi quasi quantitativo.

Il permanganato potassico però, in soluzione alcalina, si comporta in una maniera diversa.

Se ad una soluzione diluita di base, la quale sia fortemente alcalina per idrato sodico, si aggiunge a poco per volta una soluzione titolata di permanganato, questo si decolora anche a freddo, svolgendo molta ammoniaca e tracce di trimetilammina e l' alcaloide in parte si brucia, dando grande quantità di anidride carbonica ed in parte resta nel liquido allo stato di ossicrisantemina, della quale perciò si ottiene uno scarsissimo rendimento.

Quando invece ad una soluzione concentrata di camaleonte, sempre in soluzione alcalina, si aggiunge tutta in una volta una

soluzione concentrata di alcaloide, si ha una viva reazione con sviluppo di ammoniaca e di trimetilammina. Però una minore quantità di alcaloide si brucia e l'ossidazione, anche in questo caso, si ferma sempre all'ossicrisantemina.

Ho provato anche l'azione del permanganato sull'ossicrisantemina, però questo alcaloide a freddo è poco attaccato, a caldo invece l'ossidazione non si può limitare e l'alcaloide si brucia completamente.

Azione degli alcali sulla crisantemina.

La crisantemina può essere bollita anche lungamente con gli alcali diluiti, senza subire alcuna modificazione: se l'ebollizione invece si fa cogli alcali concentratissimi, questo alcaloide si decompone profondamente.

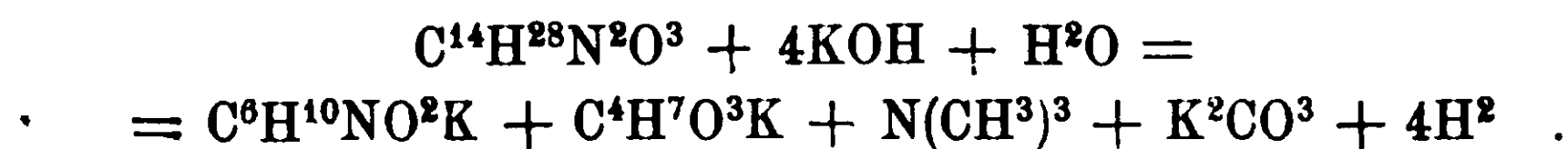
10 grammi di crisantemina sono sciolti in 100 cc. di acqua distillata, a cui si aggiungono 50 gr. di potassa all'alcool. Questo miscuglio si versa in un piccolo pallone, il quale mediante un tubo di vetro piegato ad arco comunica con un serpentino munito di refrigerante: questo, a sua volta, è riunito con due tubi ad U contenenti acqua distillata, i quali terminano con un tubo a svolgimento di gas.

Si comincia il riscaldamento e le prime gocce di acqua, che si condensano sono alcaline ed odorano di trimetilammina. Però lo sviluppo forte di quest'ammina si ottiene, quando la potassa del palloncino è giunta a tale concentrazione, che possa dirsi quasi in fusione acquea.

A questo punto oltre il forte sviluppo di trimetilammina, comincia un regolare e continuo svolgimento di un gas, che ho potuto constatare, mediante la detonazione in un eudiometro, essere idrogeno puro.

Si continua l'operazione mantenendo il palloncino alla stessa temperatura, finchè cessa lo svolgimento di gas.

La crisantemina si decompone secondo la seguente equazione:

$$C^{14}H^{28}N^{2}O^{3} + 4KOH + H^{2}O =$$
$$= C^{6}H^{10}NO^{2}K + C^{4}H^{7}O^{3}K + N(CH^{3})^{3} + K^{2}CO^{3} + 4H^{2} \;.$$

I diversi prodotti di decomposizione (trimetilammina, acido os-

sibutirrico ed acido esaidropiridincarbonico) li ho potuto separare ed identificare nel seguente modo:

Trimetilammina. L'acqua dei tubi ad U, oltre a tutta la trimetilammina, contiene ancora molta ammoniaca.

Per separare le due basi ho acidificato il liquido alcalino con acido solforico diluito e precipitata l'ammina con ioduro doppio di bismuto e potassio.

Si ottiene un precipitato giallo-aranciato fioccoso, che con l'agitazione diventa cristallino: si lava questo sale prima per decantazione e poi si filtra alla pompa. Si decompone quindi con idrogeno solforato e la soluzione del iodidrato ottenuto si precipita nuovamente col ioduro di bismuto e potassio, lavando il precipitato come prima e decomponendolo di nuovo con idrogeno solforato.

La soluzione iodidrica molto diluita e mantenuta fredda, si tratta con ossido d'argento in eccesso, ed il liquido filtrato si acidifica con acido cloridrico e si concentra nel vuoto. Dal cloridrato ottenuto si prepara il cloroplatinato.

Il sale secco ha dato all'analisi:

gr. 0,4786 di cloroplatinato ha dato di Pt gr. 0,1755.

Pt trovato %	Pt calcolato % per $(N(CH^3)^3HCl)^2PtCl^4$
36,65	36,85

Acido γ-ossibutirrico. La massa solida del palloncino si scioglie n pochissima acqua e si acidifica con acido solforico: si depone del solfato di potassio e della silice, mentre si sviluppa una grandissima quantità di anidride carbonica. Il liquido, che ha un odore marcatamente butirraceo, si filtra alla pompa e si lava con poca acqua, si estrae quindi con una quantità di etere, (previamente lavato con soda diluita) che sia circa due volte il volume del liquido primitivo e si ripete questo trattamento da sei a sette volte.

La maggior parte di etere si distilla a bagno maria e le ultime porzioni si svaporano spontaneamente all'aria. Rimane un liquido acquoso, fortemente acido, di un odore pungente con poche gocce di olio insolubile nell'acqua.

Il residuo dell'evaporazione dell'etere si tratta con aoqua e carbonato di piombo di fresco precipitato e tanto l'acido solubile

nell'acqua, quanto l'olio si salificano completamente a caldo, formando il primo un sale di piombo solubile ed il secondo un sale insolubile.

Filtrato il liquido si tratta questo con idrogeno solforato, si separa per filtro il solfuro di piombo ed il liquido acido, dopo scacciato l' idrogeno solforato, si satura con barite purissima. Si elimina con anidride carbonica l' eccesso di barite e si svapora a secchezza a bagno maria. Si riprende questo residuo con acqua bollente, si separa di nuovo il carbonato di bario e dopo l'evaporazione del liquido rimane uno sciroppo, il quale lasciato sotto una campana sopra l'acido solforico, comincia a cristallizzare.

Ripreso con alcool assoluto, dopo l'agitazione si trasforma tutto in una massa cristallina, si mette sopra un filtro a pompa e si lava coll'alcool assoluto, dove è completamente insolubile, quindi si secca alla stufa prima a 100° e poi a 110°.

Questo sale di bario si presenta cristallino, deliquescente, insolubile nell' alcool assoluto: con nitrato di argento a freddo dà subito una forte riduzione di argento metallico, la quale aumenta di molto, quando si scaldi a bagno maria: trattato il sale con acido solforico concentrato, svolge un odore marcatamente butirraceo.

L'analisi del sale secco ha dato:

gr. 0,2444 di sale di bario hanno dato di solfato di bario gr. 0,1685.

trovato	calcolato per $(C^4H^7O^3)^2Ba$
40,53	40,09

Dai caratteri del sale sopra descritto risulta che l'acido avuto è l'acido γ-ossibutirrico descritto da Saytzeff (1) e Frühling (2).

Per comprovare ciò, ho ossidato quest' acido ossibutirrico nelle stesse condizioni adoperate da Saytzeff.

Grammi 0,68 di sale di bario furono trattati con una soluzione di miscuglio ossidante fatto nelle seguenti proporzioni: grammi 35 d'acqua, grammi 3 di acido solforico e grammi 1,5 di bicromato potassico e il tutto riscaldato per 2 ore in un palloncino con re-

(1) Ann. Ch. und Ph. **95**, p. 273.

(2) Monatshefte für Chemie 1882, p. 703.

frigerante a ricadere. Il liquido dopo il raffreddamento è stato agitato per 10 volte con etere in quantità quadrupla del liquido acquoso.

Svaporato l'etere, prima a bagno maria e in ultimo lentamente all'aria, il liquido acquoso rimasto fu messo in un disseccatore.

Dopo poco tempo cominciò a cristallizzare un acido, il quale raccolto su di un filtro e lavato con etere anidro fu seccato nel vuoto.

Questo acido era solubile nell'acqua, la quale reagiva poi acida alle carte; dava coi sali ferrici la reazione caratteristica dell'acido succinico e con nitrato di argento in soluzione neutra dava un precipitato bianco fioccoso: fondeva da 179° a 180°, mentre l'acido succinico fonde a 180°.

Dalle analisi del sale di bario, dai caratteri di esso e dall'acido succinico ottenuto per ossidazione, si può ritenere che l' acido avuto dalla decomposizione dell' alcaloide sia il γ-ossibutirrico $CH^2OH-CH^2-CH^2-COOH$ di Saytzeff e Frühling.

Si potrebbe obiettare (non avendo potuto eseguire del sale di bario l'analisi elementare) che l'acido in esame possa essere anche uno degli acidi valerianici, specialmente l' acido isovalerianico $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH^2-CH^2-COOH$ o metilbutirrico, il quale darebbe la stessa quantità percentuale di bario e potrebbe dare per ossidazione acido succinico.

I caratteri del sale di bario descritti, levano però ogni dubbio. Anzitutto l'isovalerianato di bario è molto solubile nell'acqua, ma però cristallizza dalle soluzioni acquose ed è completamente inalterabile all'aria, mentre il sale di bario analizzato è invece molto deliquescente. Inoltre l'isovalerianato di bario è solubile nell'alcool assoluto, mentre questo è insolubile.

L' isovalerianato d' argento è un sale molto stabile e solubile nell' acqua bollente, dalla quale cristallizza per raffreddamento senza punto alterarsi, mentre il sale d'argento dell'acido ottenuto si decompone facilmente tanto a freddo quanto a caldo.

Acido esaidropiridincarbonico. Il liquido primitivo, da cui con l' etere è stato estratto l' acido ossibutirrico, si porta a secchezza a bagno maria; il residuo si tratta con alcool assoluto per separare il solfato potassico e la soluzione alcoolica si svapora. Rimane uno

sciroppo colorato in rosso, il quale dopo averlo disciolto nell'acqua si precipita con acetato di piombo basico sino a leggera reazione alcalina: si filtra ed il liquido si tratta con idrogeno solforato per eliminare il sale di piombo rimasto in soluzione. Si aggiunge al liquido acido cloridrico e si svapora a bagno maria: si riprende il residuo con acqua distillata e si svapora di nuovo ripetendo parecchie volte questo trattamento, finchè tutto l' acido cloridrico e l'acido acetico sieno stati scacciati.

Rimane uno sciroppo acido colorato in giallo, che non dà segni di cristallizzazione: si scioglie in acqua e vi si aggiunge cloruro di oro. Subito si depone una piccola quantità di sostanza oleosa bruna, per cui è bene aspettare 24 ore, finchè queste goccette oleose si sieno riunite. Si filtra allora il liquido per carta bagnata e si concentra a bagno a maria.

Cristallizza per raffreddamento un sale di oro in forma di piccole pagliette brillanti. Si scioglie di nuovo in acqua calda e col raffreddamento ricristallizza il sale in bellissime pagliette splendenti di un colorito giallo d' oro: si raccoglie sopra un filtro, si lava e si secca nel vuoto. Questo cloroaurato, quando è puro, è poco solubile nell'acqua fredda, molto invece nell'acqna calda, dalla quale per raffreddamento cristallizza: per quanto si riscaldi la soluzione del sale a bagno maria, anche in presenza di un forte eccesso di cloruro di oro, rimane sempre inalterato. Fonde senza decomporsi tra 150-151^0 dando nn liquido giallo di oro, che col raffreddamento solidifica, rifondendo poi alla stessa temperatura.

Questo sale non contiene acqua di cristallizzazione ed ha dato all'analisi:

I. gr. 0,3890 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1624.
gr. 0,7000 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,3914
Acqua	„	0,1806

II. gr. 0,5919 di cloroaurato hanno dato di Az a 0^0 760^{mm} cc. 15,05.
gr. 0,4012 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1675.
gr. 0,7106 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,3935
Acqua	„	0,1799

	trovato %			calcolato % per $C^6H^{12}O^2NAuCl^4$
	I.	II.		
C	15,25	15,11	C	15,38
H	2,85	2,81	H	2,56
Az	3,17	—	Az	3,11
Au	41,74	41,73	Au	41,88

Il cloridrato di questo, acido si può ottenere cristallizzato, quando si decomponga il sale di oro purissimo con l'idrogeno solforato e si svapori la soluzione del cloridrato a secchezza a bagno maria. Rimane sempre uno sciroppo, anche dopo che si sia tenuto per molto tempo nel vuoto: se si scioglie però questo sciroppo in alcool assoluto e si lascia lentamente svaporare il solvente, cristallizza il cloridrato in bellissime lamelle cristalline splendenti ed incolori, che si possono spremere alla pompa e lavare con alcool assoluto. Questo cloridrato è deliquescentissimo e fonde tra 184-185°.

Ha dato all'analisi:

gr. 0,2963 di cloridrato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,4735
Acqua	„	0,1989

gr. 0,2651 di cloridrato hanno dato di AgCl gr. 0,2290.

	trovato %		calcolato % per $C^6H^{12}NO^2Cl$
C	43,56	C	43,50
H	7,45	H	7,38
Cl	21,36	Cl	21,45

Dalle suddette analisi risulta, che i sali analizzati sono quelli di uno degli acidi esaidropiridincarbonici.

Per assicurarmi, che realmente l' acido avuto è un acido esaidropiridincarbonico, l'ho decomposto nel seguente modo:

Grammi 1,5 di acido furono impastati con 5 grammi di barite e messi a soccare nel vuoto. Il miscuglio rimasto sempre molle fu introdotto in un palloncino a distillazione frazionata, comunicante con un refrigerante (nel quale durante l'operazione circolava acqua ghiacciata) munito di un piccolo collettore mantenuto in un mi-

scuglio frigorifero di neve e sale. Tutto l' apparecchio ora unito con un tubo a bolle di Liebig (contenente acido cloridrico diluito) innestato con una pompa a mercurio. Fatto il vuoto si cominciò a scaldare : sino a 100° non passò altro che acqua e solo verso 300° incominciò la decomposizione, che si avvertì subito per lo sviluppo di gas idrogeno, che si raccolse in una campanella: contemporaneamente cominciarono a distillare delle goccette oleose e si cessò l'operazione, quando lo sviluppo gassoso fu del tutto finito. Aperto l' apparecchio si sentì un forte odore di piridina e di ammoniaca. Il gas era idrogeno puro e la quantità di esso ottenuta era circa quella calcolata.

Il liquido alcalino fu distillato in corrente di vapor d' acqua : passò un liquido limpido alcalino di odore netto di piridina, il quale fu acidificato con acido cloridrico e concentrato prima a bagno maria e poi nel vuoto : del residuo si fece il cloroplatinato, cercando di separare frazionatamente con cura, il sale ammonico da quello piridico.

Il cloroplatinato cristallizzato dall'acqua si presentava in prismi appiattiti di colorito giallo-rossastro e fondeva da 233° a 236° decomponendosi rapidamente appena si oltrepassava questa temperatura. (Il cloroplatinato di piridina secondo Könings fonde a 236° e secondo Ladenburg a 240-242° decomponendosi.

L'analisi di questo sale ha dato :

gr. 0,2885 di cloroplatinato hanno dato di Pt gr. 0,1012.

	trovato %		calcolato % per $(C^5H^5NHCl)^2PtCl^4$
Pt	35,06	Pt	34,24

Resta con ciò confermato, che l'acido ottenuto per la decomposizione della crisantemina per mezzo degli alcali è certo uno degli acidi esaidropiridincarbonici.

Di questi acidi quello meglio studiato è l' acido pipecolinico o α-piperidincarbonico ottenuto prima da Ost (1) dall' acido cloropicolico e ultimamente studiato da Ladenburg (2), il quale l' ha preparato per riduzione dell'acido picolico. Il cloridrato di quest'a-

(1) Journ. f. prakt. Chem. [2] **27**, 287.
(2) Ladenburg, B. 1891, p. 640.

cido fonde a 264^0 e riduce il cloruro di oro, sviluppando anidride carbonica.

Il Ladenburg (1) ha ottenuto, anche per riduzione dell'acido nicotico, l'acido nipecotinico o esaidronicotico, il cui cloridrato fonde a 235^0.

L'acido ottenuto per decomposizione della crisantemina, ha caratteri diversi tanto dall'acido pipecolinico, quanto da quello nipecotinico, fondendo a 185^0 e non riducendo punto il cloruro di oro. Anzi, mentre gli acidi descritti dal Ladenburg danno con molta facilità dei cloroplatinati cristallini e mentre i cloroaurati sono instabili, questo invece dà difficilmente il cloroplatinato, dando al contrario un bellissimo sale di oro molto stabile.

Da ciò si deduce che, essendo l'acido piperidincarbonico ottenuto dalla crisantemina completamente diverso da quelli ottenuti dal Ladenburg (α e β-piperidiocarbonici), il carbossile di questo acido nuovo deve essere in posizione γ e quindi esso rappresenterà l'acido esaidroisonicotico.

Avendo però potuto accumulare una discreta quantità di questo acido, spero potere direttamente giungere a determinare la posizione del carbossile in questo acido.

Oltre agli acidi menzionati di sopra si conosce ancora l'acido igrinico ottenuto da Lieberman e Kühliny (2) per ossidazione dell'igrina, il quale va considerato come un aoido piperidincarbonico.

Il cloridrato di esso fonde a 188^0 ed il sale di oro si decompone anche a freddo, sviluppando anidride carbonica e dando un cloroaurato cristallizzato, il quale è un miscuglio di sali d'oro di piridina e piperidina.

Quantunque il punto di fusione del cloridrato dell'acido igrinico sia molto vicino a quello ottenuto per decomposizione della crisantemina, pur nondimeno essi differiscono molto, perchè il primo forma un sale d'oro instabile, mentre il secondo forma un sale stabilissimo.

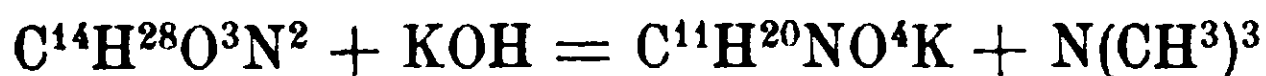
Se invece di fare agire sulla crisantemina una soluzione concentratissima di potassa, si adopera una soluzione di poco più diluita,

(1) Ladenburg B. 1891, p. 643.

(2) **18**, 1891, 407.

la decomposizione è molto più lenta, ma si può giungere ad isolare un prodotto intermedio tra la crisantemina e l'acido esaidropiridincarbonico, il quale differisca dal primitivo alcaloide per una molecola in meno di trimetilammina.

La reazione avverrebbe secondo la seguente equazione:

$$C^{14}H^{28}O^{3}N^{2} + KOH = C^{11}H^{20}NO^{4}K + N(CH^{3})^{3}$$

20 grammi di alcaloide sono disciolti in 200 cc. di acqua, a cui si aggiungono 90 gr. di idrato potassico: la soluzione è introdotta in un pallone, il quale è munito di un tappo a 2 fori, per uno dei quali passa un imbuto a rubinetto e per l'altro il tubo di un refrigerante. Si fa bollire il liquido, curando di aggiungere per l'imbuto a rubinetto tanta acqua bollente quanto ne distilla, in modo che il liquido del pallone sia sempre mantenuto allo stesso volume. Lo svolgimento di trimetilammina è lentissimo e ci bisognano almeno 10 giorni perchè la reazione sia completa. Quando non si svolge più trimetilammina, il liquido alcalino si acidifica con acido solforico, si separa la più gran parte di solfato potassico per filtro ed il liquido acido si svapora a bagno maria sino a secchezza: si riprende il residuo con alcool assoluto, il quale dopo lo svaporamento lascia uno sciroppo, che si scioglie in acqua e si tratta con acetato basico di piombo sino a reazione alcalina. Si ottiene un precipitato, il quale è quasi tutto solfato di piombo. Il liquido filtrato si tratta con idrogeno solforato, che elimina l'eccesso di sale piombico e, dopo filtrato, si svapora a bagno maria, curando di aggiungere tanto acido cloridrico quanto basta a trasformare l'acetato dell'alcaloide in cloridrato.

Il residuo sciropposo, dopo eliminato tutto l'eccesso dell'acido cloridrico, si scioglie in acqua e si tratta con cloruro di oro. Si precipita un'abbondante quantità di cloroaurato dell'acido piperidincarbonico e rimane nelle acque madri un miscuglio di cloroaurato della nuova base e di quello dell'acido suddetto. Se si concentrano a bagno maria queste acque madri col raffreddamento si depone un sale d'oro in forma di un olio giallo, che col tempo cristallizza, ma resta sempre un miscuglio. Per la separazione di questi due cloroaurati torna meglio di svaporare lentamente sull'acido solforico le acque madri separando coll'aiuto di una lente

d'ingrandimento i cristalli a mano a mano che si formano e raccogliendo a parte quelli che contengono pagliette cristalline. Dalle ultime porzioni cristallizza un sale di oro in piccoli aghetti aggruppati di un colorito giallo tendente al rosso. Questo sale è molto solubile nell'acqua e perde nel vuoto una molecola di acido cloridrico. Il rendimento è molto piccolo avendo solo ottenuto da 20 gr. di alcaloide poco più di 1 gr. di sale d' oro della nuova base, decomponendosi questa facilmente, dando acido piperidincarbonico.

Il sale di oro di questa base ha dato all'analisi:
gr. 0,9717 di cloroaurato hanno dato di:

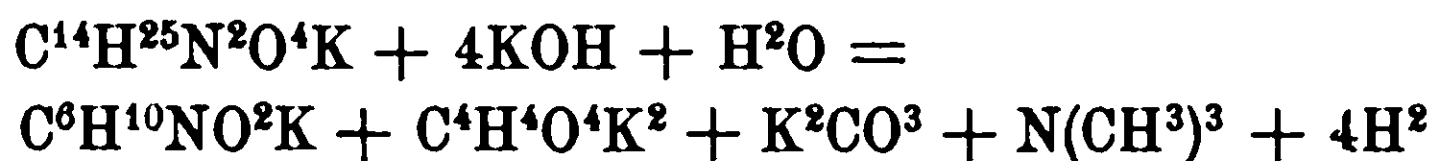
Anidride carbonica	gr.	0,8670
Acqua	„	0,3253

gr. 0,4579 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1685.

	trovato %		calcolato % per $C^{11}H^{21}O^{4}NAuCl^{3}$
C	24,33	C	24,73
H	3,72	H	3,93
Au	36,75	Au	36,76

Azione degli alcali sull'ossicrisantemina.

Come la crisantemina per l'azione degli alcali si decompone in trimetilammina, acido esaidropiridincarbonico ed acido ossibutirrico, così anche l'ossicrisantemina si scinde negli stessi prodotti colla differenza che, invece di avere acido γ-ossibutirrico, si ottiene direttamente acido succinico, secondo la seguente equazione;

$$C^{14}H^{25}N^{2}O^{4}K + 4KOH + H^{2}O =$$
$$C^{6}H^{10}NO^{2}K + C^{4}H^{4}O^{4}K^{2} + K^{2}CO^{3} + N(CH^{3})^{3} + 4H^{2}$$

10 gr. di ossicrisantemina furono messi a bollire con potassa concentratissima come nel caso della crisantemina. — Si è parimente constatato lo sviluppo di trimetilammina ed idrogeno e quando lo svolgimento gassoso è cessato, la massa solida del palloncino fu sciolta in poca acqua ed acidificata con acido solforico. Il liquido

acquoso fu agitato 10 volte con un gran volume d'etere e, dopo lo svaporamento del solvente, rimase un residuo acquoso acido con poche goccette oleose: ripreso con acqua distillata e separata per filtro bagnato la parte oleosa, il liquido acquoso fu svaporato nel vuoto: si ottenne un piccolo residuo cristallino, che fu lavato con etere anidro.

I cristalli lavati e seccati fondevano tra 179°,5 e 180° e davano col nitrato d'argento e coi sali ferrici la reazione caratteristica dell'acido succinico.

Il liquido acquoso dopo l'estrazione coli' etere fu trattato nello stesso modo come per la crisantemina e si è ottenuto l'acido esaidropiridincarbonico sotto la forma caratteristica di cloroaurato cristallizzato in pagliette giallo di oro splendenti, che fondevano a 151°.

Azione degli acidi forti e concentrati sulla crisantemina.

Nella speranza di potere staccare dalla crisantemina la trimetilammina, come facilmente avviene nelle betaine piridiche, ho fatto reagire sulla crisantemina l'acido cloridrico fumante.

2 grammi di crisantemina furono sciolti in 20 cc. di acido cloridrico fumante e scaldati in tubo chiuso alla temperatura di 180° per 12 ore.

Il liquido prima completamente incoloro, si è colorato dopo questo trattamento in giallo: all'apertura del tubo non vi fu sviluppo gassoso ed in ultimo ho potuto constatare, che la crisantemina era rimasta completamente inalterata.

2 grammi di alcaloide furono sciolti in 50 cc. di acido solforico concentratissimo e riscaldati fino all'ebollizione, continuando il riscaldamento per circa un'ora. Il liquido si è un po' imbrunito, una piccola quantità si è resinificata, ma la più gran parte di base è rimasta completamente inalterata.

Azione del iodio sulla crisantemina.

Se la crisantemina si scioglie in acido acetico glaciale e vi si aggiunge a poco a poco del jodio, mentre si scalda in apparecchio a ricadere, questo metalloide è lentamente assorbito, senza svi-

luppo di acido iodidrico. La quantità assorbita di iodio è in ragione di una molecola di crisantemina per 10 atomi di iodio.

Distillato il solvente nel vuoto rimane un olio bruno insolubile nell'acqua, solubile invece nell'alcool assoluto.

Questo iodio aggiunto non si elimina col calore, anche se si scaldi a 150° : si può eliminare invece cogli alcali, con ossido di argento, con etilato sodico, rimanendo sempre la crisantemina inalterata.

Azione dell' acqua sulla crisantemina.

Se la crisantemina si fa bollire tumultuosamente con l' acqua anche per parecchi giorni, resta sempre inalterata senza sviluppare neanche una traccia di trimetilammina.

Se invece si fa agire l' acqua in condizioni diverse delle suaccennate, l'alcaloide si decompone in una maniera completa.

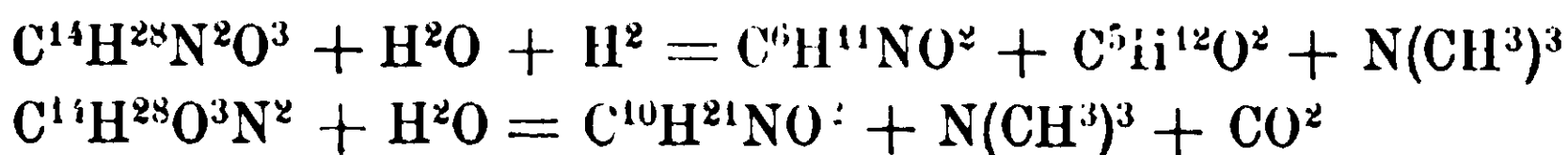
20 grammi di crisantemina, sciolti in 20 cc. di acqua, sono introdotti in un palloncino a distillazione frazionata, ii quale comunica con un piccolo refrigerante, che a sua volta è innestato con un piccolo collettore munito di un tubo, al quale possa innestarsi una pompa per fare il vuoto. Si comincia a scaldare e sino a 150° passa solamente acqua, che la crisantemina allo stato sciroppaso ritiene con molta avidità, senza alcuuo acconno di decomposizione.

Sopra i 150° comincia ad osservarsi nel palloncino una effervescenza notandosi subito uno sviluppo di trimetilammina, che si fa sempre più marcato a mano a mano che si arriva a 200° e contemporaneamente comincia a distillare un olio.

Giunti a questa temperatura, quando quasi tutta la trimetilammina si è sviluppata, s'innesta la pompa e si fa il vuoto: distilla un olio di colore giallo-rossastro, il quale è una concentrata soluzione acquosa di diverse specie chimiche. La decomposizione avviene tra i 180° e 230°.

Mantenendo la temperatura nel palloncino tra 200° e 230°, finchè non distilla più olio, tutto l'alcaloide già decomposto distilla e non rimane nel palloncino alcun residuo.

La crisantemina per l' azione dell' acqua si decompone secondo le seguenti equazioni :

$$C^{14}H^{28}N^2O^3 + H^2O + H^2 = C^6H^{11}NO^2 + C^5H^{12}O^2 + N(CH^3)^3$$
$$C^{14}H^{28}O^3N^2 + H^2O = C^{10}H^{21}NO^2 + N(CH^3)^3 + CO^2$$

L'olio quindi che distilla è un miscuglio di soluzioni acquose di acido esaidropiridincarbonico, di amilglicol e di diossiamilpiperidina, trimetilammina, traccie di basi piridiche in gran parte allo stato di carbonato.

Per separare e constatare i componenti di questo difficile miscuglio ho adoperato il seguente metodo:

Amilglicol. Molti furono i tentativi fatti per separare questo glicol e spessissimo o furono infruttuosi o dettero un piccolissimo rendimento.

Il metodo che meglio si è prestato allo scopo fu quello che E. Baumann (1) e Udranszky (2) usarono per la separazione degli idrati di carbonio e delle diammine dai liquidi acquosi.

I sopracitati autori non avevano sperimentato il loro metodo con i veri glicoli, ma da pochi saggi eseguiti con l'etilenglicol ho constatato, che anche con questi composti, si formano col cloruro di benzoile ed idrato sodico dei benzoati cristallini.

Ho quindi con sicurezza applicato il suddetto metodo al mio caso.

L' olio che viene dalla distillazione si diluisce con acqua e si estrae due o tre volte con etere, completamente esente di alcool, allo scopo di eliminare tutte le piccole quantità di basi piridiche, che vengono nella distillazione. Il liquido acquoso si scalda quindi a bagno maria per scacciare tutto l' etere ed una gran parte di trimetilammina.

Quando il liquido si è raffreddato, si mette in un agitatore, si diluisce con acqua distillata sino a ridurlo a mezzo litro e vi si aggiungono 50 gr. di soda caustica. Quando la soluzione è fredda si aggiungono 50 cc. di cloruro di benzoile e si agita fortemente, mantenendo freddo l'agitatore con un getto di acqua.

Dopo avere agitato per molto tempo, finchè non si sente più odore di cloruro di benzoile, rimane un olio denso colorato in giallo. Si estrae questo composto benzoilico con etere, dove è solubilissimo e svaporato il solvente rimane un'abbondante quantità di olio denso, di odore molto aromatico.

Quest' olio tanto che si tenga nel vuoto, quanto che si tenga

(1) E. Baumann. B. **19**, 3218.
(2) Baumann und Udranszky. B. **21**, 2744.

immerso in un miscuglio frigorifero, non si arriva in queste condizioni a poterlo cristallizzare.

Distilla verso 300° nel vuoto , ma in gran parte decomponendosi.

Trattato con potassa alcoolica si saponifica subito anche a freddo e le soluzioni acquose di potassa concentrata lo decompongono egualmente.

L' unico metodo trovato per depurare quest' etere benzoilico, il quale, quando è puro, si presenta solido, è il seguente:

Tutto l'etere benzoilico liquido come proviene dalla preparazione si mescola con acqua in un gran pallone nel quale si fa passare una forte corrente di vapore acquoso. Distillano col vapor d' acqua piccole quantità d' olio e l' etere benzoilico si decompone completamente liberandosi il glicol, che non distilla. Quando il vapor di acqua non trasporta più parte oleosa ed il liquido del pallone è completamente limpido senza traccia di olio, si sospende la distillazione.

Il liquido del pallone si raffredda e così cristallizza una gran quantità di acido benzoico, che si separa per filtro. Si rende di nuovo alcalino il liquido con soda caustica e si agita con cloruro di benzoile, avvertendo che la quantità di soda caustica consigliata da Baumann e Udranszky è troppo forte in questo caso, in cui si ha un composto benzoilico facilmente saponificabile dagli alcali. Per la stessa quantità di cloruro di benzoile è bene aggiungere solo metà della quantità di soda consigliata , avvertendo però di saggiare spesso il liquido per osservare se si mantenga sempre fortemente alcalino.

Dapprima si forma un etere benzoilico liquido , ma agitando forte e raffreddando , comincia a cristallizzare e si solidifica infine tutto in piccole masse cristalline durissime, che si pestano in un mortaio e si raccolgono in un filtro alla pompa, cercando di lavare molte volte con acqua.

Se questo composto benzoilico si cerca di sciogliere nei solventi e cristallizzarlo, o non cristallizza o si decompone.

È solubilissimo nell' etere e con lo svaporamento del solvente non cristallizza affatto: è anche molto solubile nell'alcool: quando la soluzione si fa a freddo od il solvente si svapora rapidamente, in parte cristallizza ed in parte si depone sotto forma di goccette

oleose: quando invece la soluzione in alcool assoluto si fa a caldo e si svapora a bagno maria, l'etere benzoilico si decompone quasi completamente, rimanendo un olio incristallizzabile, il quale, precipitato con acqua, rimane sempre oleoso, mentre l'acqua acquista una forte reazione acida, dovuta ad acido benzoico.

Quest'olio si decompone di nuovo col vapor d'acqua come prima e si rifà l'etere benzoilico, curando che tutti i reattivi che s'impiegano siano purissimi.

Riottenuto l'etere solido, si tritura in un mortaio con acqua resa alcalina con idrato sodico e si ripete questo trattamento 10 o 12 volte, finchè tutto il cloruro di benzoile, che è trattenuto avidamente, sia completamente decomposto. Infine si lava parecchie volte con acqua e si secca nel vuoto.

Così ottenuto si presenta in polvere cristallina pesante completamente incoloro: fonde a 40^0 e col raffreddamento solidifica, rifondendo poi alla stessa temperatura.

L'analisi del prodotto, tale come è stato ottenuto dalla preparazione, ha dato all'analisi:

gr. 0,2321 di composto benzoilico hanno dato di:

Anidride carbonica	gr.	0,6251
Acqua	„	0,1184

trovato %		calcolato % per $C^5H^{10}<\begin{smallmatrix}O-OC^7H^5\\O-OC^7H^5\end{smallmatrix}$	
C	73,45	C	73,07
H	5,66	H	6,38

Dall'analisi risulta, che il prodotto non è purissimo, purnondimeno non lascia dubbio, che il composto benzoilico sia quello di un amilglicol.

Del glicol libero io potei ottenere solo poche gocce, e si presenta sotto forma di un liquido denso, solubilissimo nell'acqua e di sapore dolciastro.

In seguito io dovrò segnatamente occuparmi di questo composto, essendo uno dei prodotti più importanti per la costituzione della crisantemina.

Acido esaidropiridincarbonico. Il liquido alcalino dopo l'estrazione con l'etere del prodotto benzoilico del glicol, si svapora a bagno

maria sino a scacciare completamente tutta l' ammoniaca e la trimetilammina, quindi si acidifica con l' acido solforico, si separa per filtro tutto l' acido benzoico ed il liquido si estrae con etere per asportare tutte quelle piccole quantità di quest'acido rimaste disciolte nell'acqua.

Si svapora il liquido acquoso a bagno maria sino a secchezza e si riprende il residuo con alcool assoluto, separando per filtro tutto il solfato sodico.

Svaporato l'alcool si scioglie il residuo in acqua e si tratta con acetato di piombo: si elimina dal liquido filtrato con idrogeno solforato l' eccesso di piombo e la soluzione acetica si trasforma in soluzione cloridrica, cercando di scacciare completamente a bagno maria tanto l'acido acetico quanto l'eccesso di acido cloridrico: il residuo sciropposo si scioglie in acqua e si tratta con un eccesso di cloruro d'oro.

Si ottiene un abbondante prècipitato cristallino, il quale si scioglie a caldo nell' acqua e per raffreddamento cristallizza un sale d'oro in belle pagliette gialle, con punto di fusione 151^0, e che ho potuto caratterizzare completamente per il sale d'oro dell'acido esaidropiridincarbonico:

gr. 0,4913 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,2042.

Au trovato %	Au calcolato % per $C^6H^{12}NO^2AuCl^4$
41,56	41,88

Diossiamilpiperidina. Quando le acque madri, da cui è stato cristallizzato il sale d'oro dell'acido piperidincarbonico, si concentrano a bagno maria, col raffreddamento si depone un olio giallo di oro, pesante, che con l' agitazione a poco a poco cristallizza: la massa cristallina si spreme alla pompa, lavandola pochissimo.

Questo sale di oro è un miscuglio di cloroaurato dell'acido suddetto e della diossiamilpiperidina. Per separare questi due sali, si scioglie il miscuglio in molta acqua calda e si lascia svaporare lentamente sotto una campana.

Le prime porzioni, essendo sempre dei miscugli, si separano e quando dopo parecchie separazione le croste cristalline, che si formano, guardate con lente d' ingrandimento non mostranno più pagliette splendenti, si spremono alla pompa e si seccano nel vuoto.

Questo sale di oro perde facilmente una moleecola di acido cloridrico e riscaldato a 100^0 comincia subito a decomporsi.

Il sale d'oro ha dato all'analisi :

gr. 0,4658 di cloroaurato hanno dato di Au gr. 0,1872.

gr. 0,7630 di cloroaurato hanno dato di:

Anidride carbonica	gr. 0,6845
Acqua	„ 0,3164

	trovato %		calcolato % per $C^{10}H^{21}O^2N$—$AuCl^3$
C	24,48	C	24,50
H	4,60	H	4,28
Au	40,18	Au	40,07

Il rendimento di questa base è piccolo, però una parte di essa potrebbe forse trovarsi allo stato di composto benzoilico insieme al benzoato del glicol, rendendo questo incristallizzabile. Anche il Ladenburg nell' ultima memoria sulla Pipecolinalchina, uscita nell'ultimo fascicolo dei Berichte (1), ottiene con questa base dei composti benzoilici oleosi, quando fa le eterificazioni mediante il cloruro di benzoile ed idrato sodico e secondo lo stesso autore l'olio che si forma è un miscuglio di diversi benzoati.

Nella prima parte di questa memoria mi sono occupato della descrizione dei diversi prodotti di decomposizione della crisantemina, la cui ricerca fu molto laboriosa, perchè mi sono incontrato quasi sempre in sostanze o nuove o poco studiate, la cui separazione e depurazione presentò non lievi difficoltà.

Vediamo ora quali siano le conclusioni, che si possono dedurre dai fatti sopradescritti.

La composizione centesimale della crisantemina è rappresensata dalla formola $C^{14}H^{28}N^2O^3$.

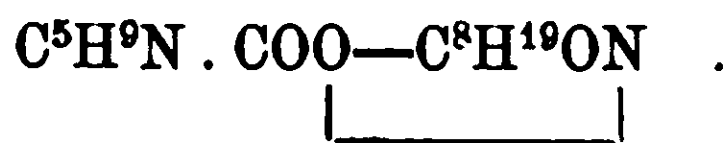
Dai fatti esposti avanti risulta, che come prodotto costante della decomposizione della crisantemina, si ottiene sempre acido esaidropiridincarbonico $C^5H^{10}N$—$COOH$; quindi dobbiamo conside-

(1) B. 1891, p. 1622.

rare questo alcaloide come un derivato dell' acido anzidetto, per cui possiamo rappresentare questo alcaloide colla formola seguente:

$$C^5H^9N\,.\,COOH-C^8H^{18}ON \quad ,$$

o meglio per le considerazioni che svilupperemo in seguito:

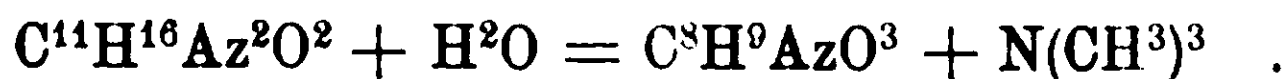
$$C^5H^9N\,.\,\underline{|COO-C^8H^{19}ON|} \quad .$$

Dei due atomi di azoto contenuti nella crisantemina uno si trova quindi in un gruppo piperidinico e l' altro è legato ad una catena grassa in forma di trimetilammonio.

Che realmente quest' ultimo atomo di azoto sia legato ad un gruppo grasso lo prova la decomposizione, che subisce la crisantemina per l'azione dell'acqua:

$$C^{14}H^{28}O^3N^2 + H^2O = C^6H^{11}NO^2 + C^5H^{12}O^2 + N(CH^3)^3 \quad .$$

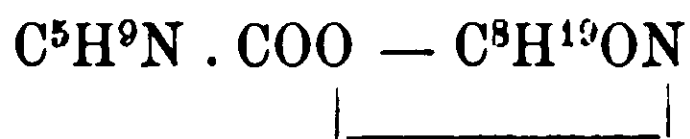
In questa scissione noi osserviamo, che al posto della trimetilammina, che si stacca, si viene a sostituire un ossidrile e quindi si ottiene, come prodotto di decomposizione, un glicol.

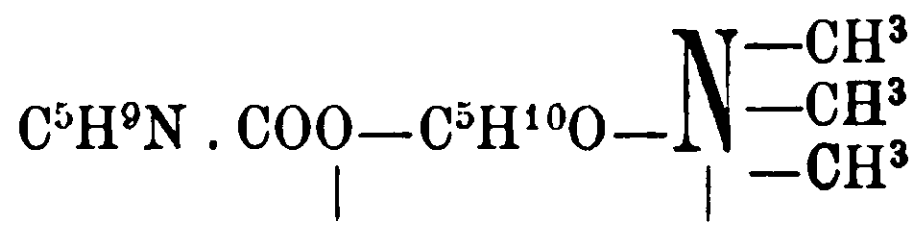
La reazione è simile a quella che avviene nella pilocarpina; in cui al posto della trimetilammina per l'azione dell'acqua si sostituisce un ossidrile, ottenendo in tale modo l' acido piridinlattico (1).

$$C^{11}H^{16}Az^2O^2 + H^2O = C^8H^9AzO^3 + N(CH^3)^3 \quad .$$

E che realmente quest' azoto legato alla catena grassa si trovi in un gruppo ammonico, lo dimostra il fatto, che quando il cloridrato neutro di crisantemina si tratta cogli alcali, una parte sola del cloro si stacca, quella cioè in forma di acido cloridrico appartenente all' azoto del gruppo piperidinico, mentre per staccare il cloro combinato a questo gruppo ammonico, bisogna assolutamente impiegare l'ossido d'argento umido.

(1) Hardy e G. Calmels. Bull. **48**, 227.

Ciò posto, ne deriva che nella formola ora data :

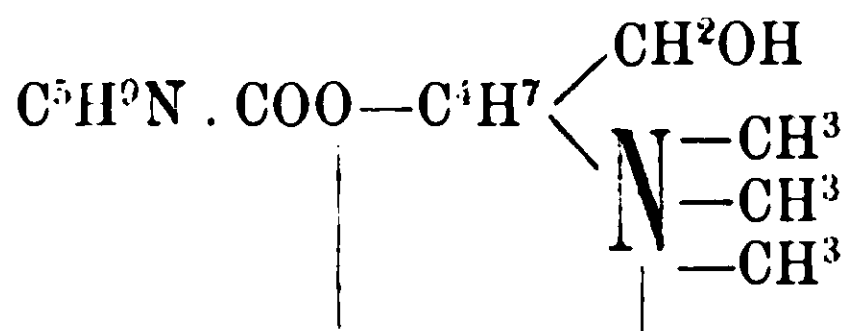
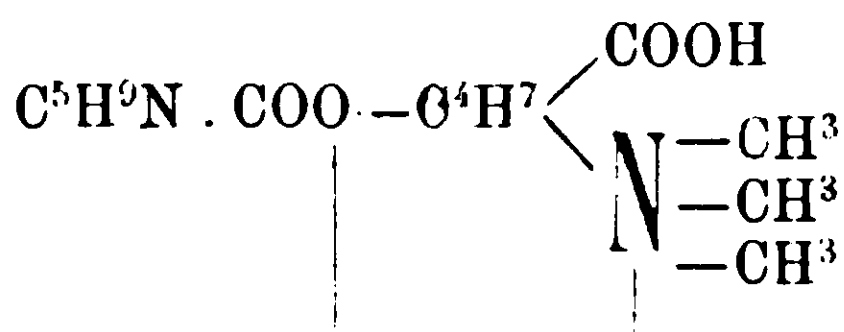
$$C^5H^9N \,.\, \underline{COO - C^8H^{10}ON}$$

dal gruppo grasso noi dobbiamo staccare tre atomi di carbonio in forma di trimetilammina e quindi la forma dell'alcaloide sarà :

$$C^5H^9N \,.\, \underline{COO - C^5H^{10}O - N} \begin{cases} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -CH^3 \end{cases}$$

Inoltre nella prima parte di questa memoria abbiamo veduto, che la crisantemina per ossidazione si trasforma in ossicrisantemina, la quale differisce dal primo alcaloide, perchè al posto di due atomi di idrogeno entra un atomo di ossigeno ; la stessa differenza, che si osserva tra l'alcool etilico e l'acido acetico.

Dobbiamo quindi nel gruppo grasso della formola anzidetta isolare un atomo di carbonio, il quale si trovi nelle condizioni descritte, cioè di un alcool primario; ne deriva quindi per la crisantemina la formola seguente :

$$C^5H^9N \,.\, COO - C^4H^7 \begin{cases} CH^2OH \\ N \begin{cases} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

e per l'ossicrisantemina

$$C^5H^9N \,.\, COO - C^4H^7 \begin{cases} COOH \\ N \begin{cases} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

E la presenza di questo gruppo alcoolico primario ci viene confermato ancora tanto dalla decomposizione della crisantemina cogli alcali, per cui si ottiene l'acido γ-ossibutirrico di Saytzeff (1) e Fruling (2), tanto per un'analoga decomposizione dell'ossicrisantemina, per cui si ottiene acido succinico.

(1) Ann. Ch. und. Ph. **95**, p. 273.

(2) Monatshefte für Chemie 1882, p. 703

La presenza in questo alcaloide di un gruppo carbossilico e di un gruppo trimetilammonico, ci porta ad ammettere, che la crisantemina sia una betaina e difatti tutto il comportamento di questa base è quello degli alcaloidi betainici.

Le betaine possono suddividersi, in betaine della serie grassa ed in quelle piridiche, comprendendo tra queste quelle chinoliniche e lutidiniche.

Le betaine piridiche, sia che il legame betainico sia formato da un gruppo carbossilico laterale riunito con l' azoto piridico metilato, come nella Trigonellina (1), nella betaina picolica (2) ed altre, sia da un gruppo solfonico, come nella metilbetaina dell' acido piridinsolfonico (3), sia infine che si formi per mezzo di un radicale acido, sostituito direttamente all'azoto piridinico, come nelle betaine di Krüger (4), si distinguono tutte dalle betaine grasse per la loro facile decomponibilità. Basta il riscaldamento in tubi chiusi con acido cloridrico fumante, o la sola ebollizione con le soluzioni alcaline, perchè siano decomposte.

Anche la pilocarpina, la quale differisce dalle altre betaine piridiche, perchè il legame betainico non è fatto con l'azoto piridinico, ma invece, tanto il carbossile quanto l' azoto ammonico si trovano nella catena grassa laterale, è purnondimeno decomponibilissima, convertendosi con grande facilità in pilocarpidina. È sufficiente una prolungata ebollizione con l' acqua per staccare la trimetilammina e dare il nucleo piridinlattico (5).

Le betaine grasse invece come la trimetilglicina e la trietilglicina (6) (7) hanno il gruppo betainico molto più stabile e per staccare la trimetilammina bisogna ricorrere alla fusione con gli idrati alcalini.

Se ora compariamo la crisantemina con le descritte betaine troviamo, che essa somiglia molto più alle betaine grasse, che a quelle piridiche.

(1) Jans. Berich. **18**, 2521.
(2) Hantzsch. B. **19**,
(3) Hantzsch. B. **19**, 36.
(4) J. für pr. ch. 1891. **43**, 271.
(5) Hardy e G. Calmele. Bull. **48**, 226.
(6) Hoffmann. Jahresb. d. Chem. 1862, p. 333.
(7) J. W. Brühl. A. d. Chem. **177**, 199.

Difatti come ho dimostrato nel corso di questa memoria la crisantemina è resistentissima all' azione degli acidi forti, tanto che dopo il riscaldamento con acido cloridrico fumaute in tubi chiusi a 280° rimane inalterata. Le soluzioni alcaline sono senza azione sopra questa base e bisogna ricorrere alla potassa quasi in fusione per potere staccare la trimetilammina.

La somiglianza della crisantemina con le betaine grasse viene evidentemente dimostrata dalla seguente analogia con la trietilglicina.

Questa base perde con molta difficoltà la trietilammina e per staccare questo gruppo bisogna ricorrere o alla fusione cogli alcali o alla decomposizione per mezzo del calore.

W. Brühl (1) ha provato, che se si scalda in un apparecchio a distillazione la trietilglicina, questa alla temperatura di 200° a 230° si decompone completamente, distillando un olio, il quale è un miscuglio di trietilammina e di trietilglicocolla.

Ugualmente succede colla Crisantemina: la trimetilammina da essa si stacca con molta difficoltà, tanto che bisogna ricorrere all'azione della potassa quasi in fusione o alla decomposizione col calore. Colla distillazione alla temperatura di 180° a 230° distilla un olio, il quale è un miscuglio di trimetilammina e dei prodotti di scissione dell'altro gruppo, come avviene nella trietilglicina.

Si può quindi rappresentare la Crisantemina come un gruppo trimetilammonico in cui una delle valenze dell' azoto è saturata da un radicale complesso come l' ossiamil-esaidropiridincarbonico a somiglianza della trietilglicina in cui l'acetile va a saturare una delle valenze del gruppo trietilammonico.

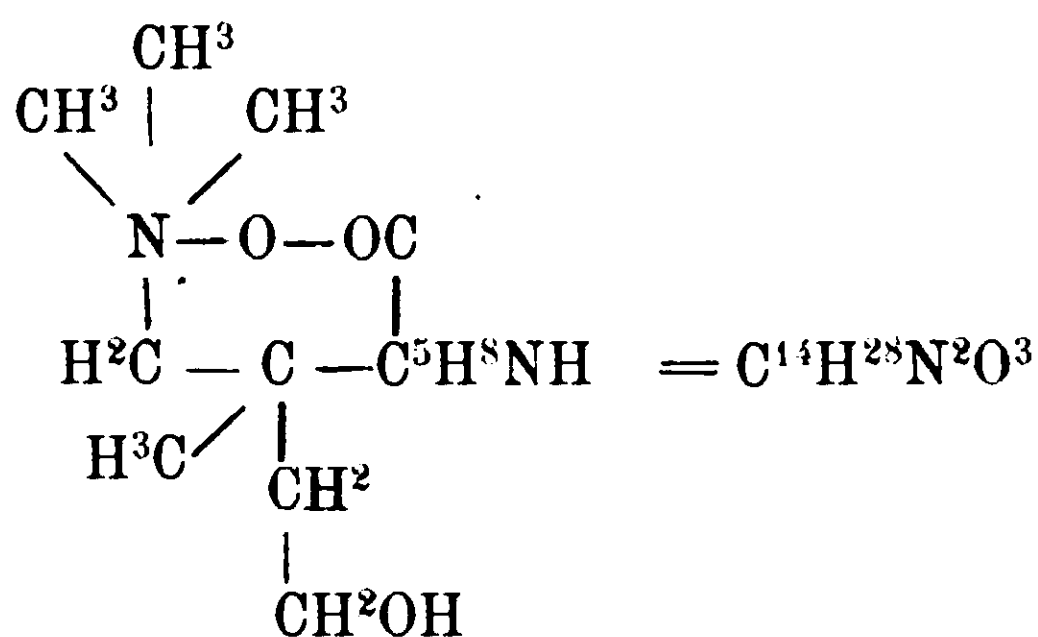
Nella Crisantemina noi troviamo un nuovo tipo di betaina, in cui il legame betainico si forma col carbossile legato ad un nucleo *piperidinico* e col gruppo ammonico legato ad una catena grassa.

Se compariamo di nuovo questa base con la Pilocarpina, troviamo che in quest' ultimo alcaloide, mentre tanto il carbossile, quanto il gruppo ammonico si trovano nella catena grassa, purnondimeno essa somiglia in tutto alle betaine piridiche: il che ci fa supporre, che sia il nucleo piridico quello che comunica a tutta la molecola le sue proprietà.

(1) Ann. d. Chem. **177**, 215.

Nella Crisantemina invece il legame betainico è fatto col carbossile legato ad un gruppo piperidinico: ora se ci riferiamo ai lavori di Bamberger (1), (2), (3) e (4) dai quali risulta che un nucleo aromatico, quando si idrogena, acquista in certo modo le proprietà di un gruppo grasso, noi possiamo spiegare la differenza di comportamento tra questo alcaloide e la pilocarpina, come pure possiamo darci ragione della maniera di comportarsi di questa base, come una vera betaina grassa.

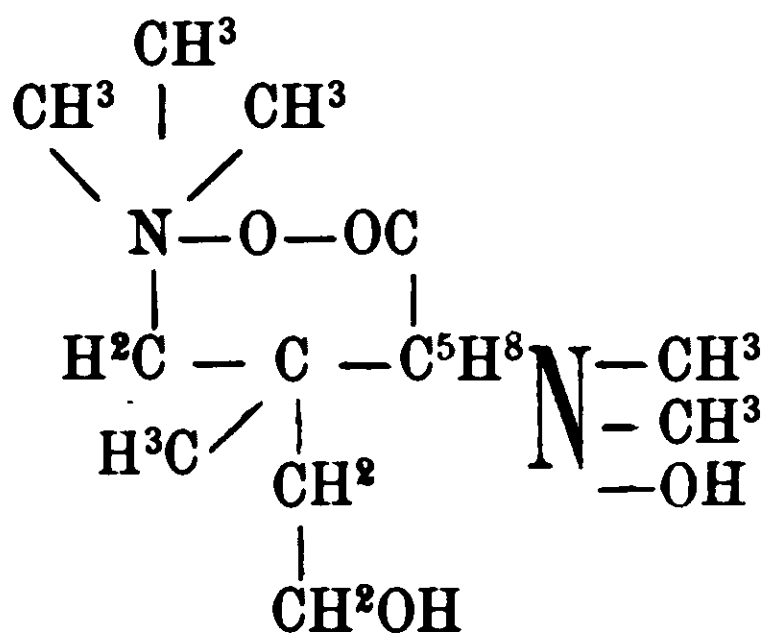
Se noi facciamo astrazione della posizione relativa dei gruppi costituenti la Crisantemina, riservando questo studio ad ulteriori ricerche, noi possiamo costruire una formola di struttura, la quale dia un'adeguata spiegazione a tutte le reazioni eseguite su questo alcaloide e la formola che propongo è la seguente:

```
         CH3
   CH3 |   CH3
     \   /
      N—O—OC
      |     |
   H2C — C —C5H8NH    = C14H28N2O3
   H3C/  |
         CH2
         |
         CH2OH
```

In questa formola il gruppo betainico è formato dalla trimetilammina legata alla catena grassa e dal carbossile legato al gruppo piperidinico, precisamente come viene dimostrato dalla decomposizione dell' alcaloide per mezzo dell' acqua, in cui si ottengono, come prodotti di decomposizione, acido esaidropiridincarbonico, amilglicol e trimetilammina.

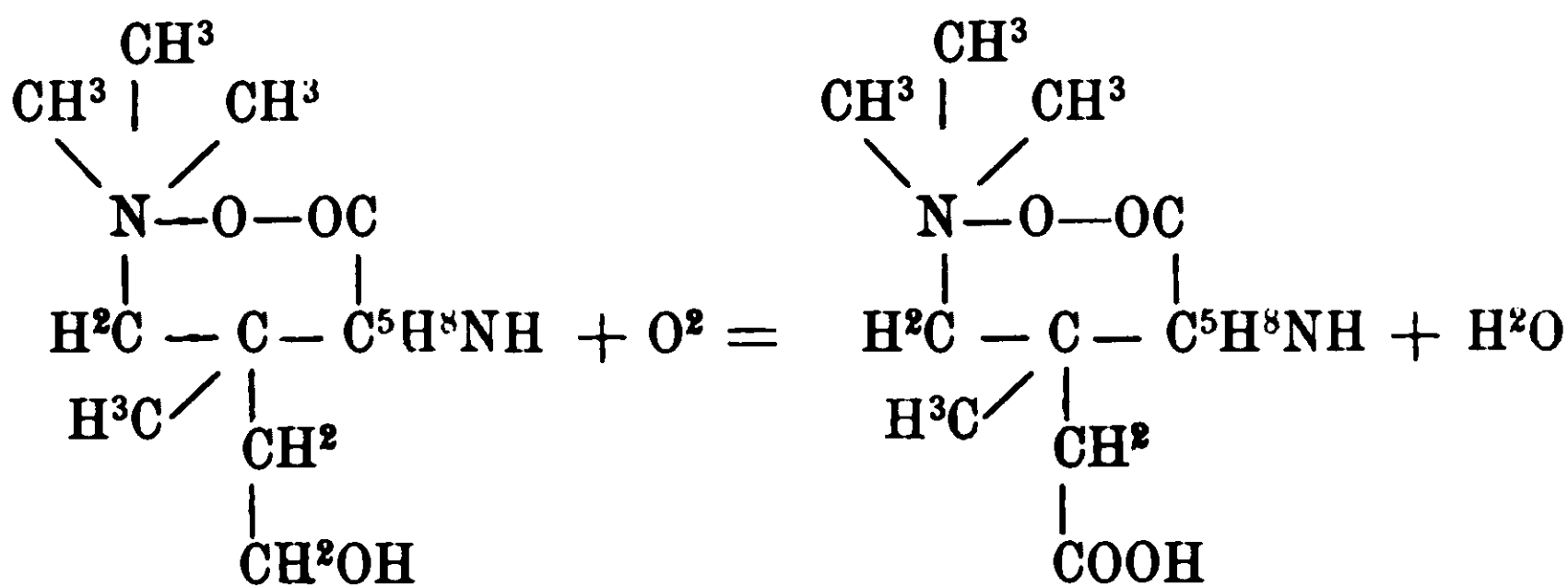
L' altro atomo di azoto si trova allo stato di azoto piperidinico, come viene dimostrato dall'acido sudetto e dall' azione del ioduro di metile sulla Crisantemina, la quale è capace di sommare due gruppi metilici. Essendo un atomo di azoto già allo stato di am-

(1) Bamberger. B. 1890, p. 876.
(2) „ B. „ p. 885.
(3) „ B. „ p. 1124.
(4) „ B. „ p. 1138.

monio, non possono i due gruppi metilici, che sommarsi all' azoto piperidinico, dando un alcaloide biammonico, come risulta dalla seguente formola :

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & CH^3 & & & & \\
 & CH^3 & | & CH^3 & & & \\
 & \diagdown & & \diagup & & & \\
 & & N & -O- & OC & & \\
 & & | & & | & & \\
 & & H^2C & - C - & C^5H^8 & N & \begin{array}{l} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -OH \end{array} \\
 & & H^3C \diagup & | & & & \\
 & & & CH^2 & & & \\
 & & & | & & & \\
 & & & CH^2OH & & &
\end{array}
$$

Dei tre atomi di ossigeno contenuti nella Crisantemina due formano il gruppo betainico ed uno si deve trovare allo stato di gruppo alcoolico primario capace di trasformarsi per l'ossidazione in gruppo carbossilico e dare l'Ossicrisantemina.

Queste condizioni sono pienamente soddisfatte dalla proposta formola di struttura

$$
\begin{array}{cccccccccc}
 & CH^3 & & & & & CH^3 & & & \\
CH^3 & | & CH^3 & & & CH^3 & | & CH^3 & & \\
\diagdown & & \diagup & & & \diagdown & & \diagup & & \\
 & N-O- & OC & & & & N-O- & OC & & \\
 & | & | & & & & | & | & & \\
 & H^2C - C - & C^5H^8NH & + O^2 = & & & H^2C - C - & C^5H^8NH & + H^2O & \\
 & H^3C \diagup \; | & & & & & H^3C \diagup \; | & & & \\
 & CH^2 & & & & & CH^2 & & & \\
 & | & & & & & | & & & \\
 & CH^2OH & & & & & COOH & & &
\end{array}
$$

Riguardo alla catena grassa senza dubbio è essa una catena ossiamilica : ciò viene dimostrato dal glicol amilico, che si ottiene per la decomposizione della Crisantemina ed anchè dalla diossiamilpiperidina.

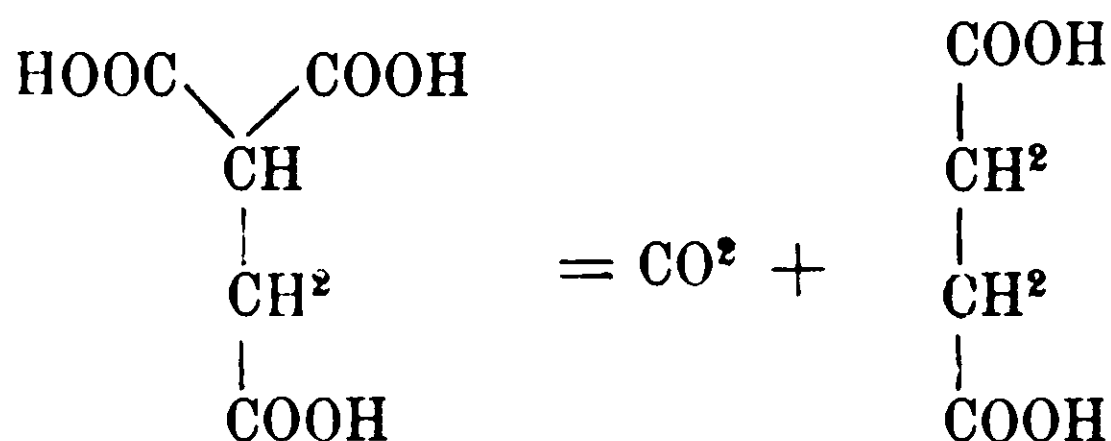
Però è il gruppo grasso una catena amilica normale o una catena isoamilica? A questa domanda io potrò certamente rispondere quando avrò completato lo studio del glicol: per ora si può semplicemente aggiungere, che con sicurezza questo gruppo non potrà mai essere un glicol a catena normale, altrimenti troveremmo difficoltà a dare un' adeguata spiegazione alla formazione

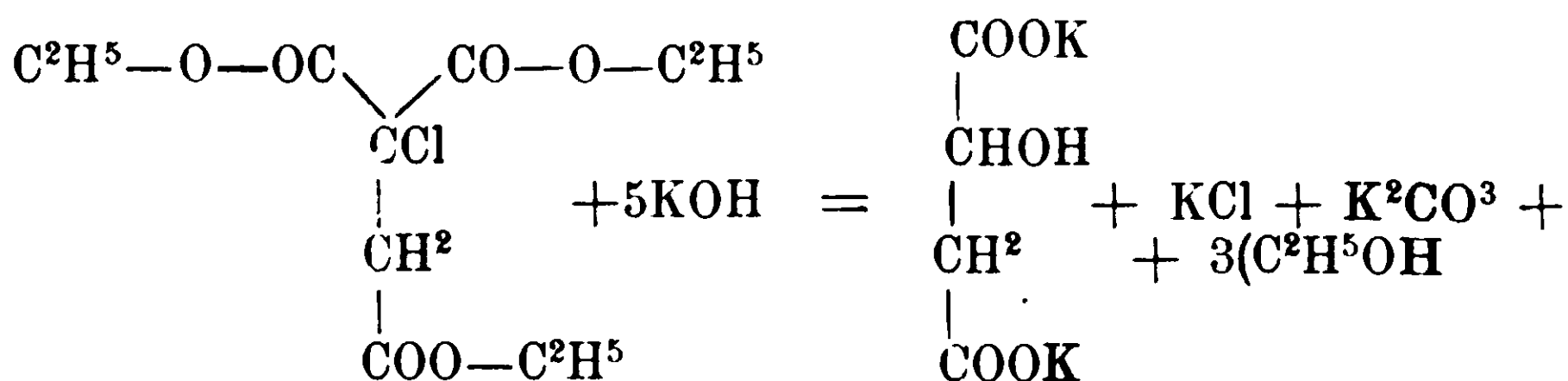
dell'acido γ-ossibutirrico e dell' acido succinico per la decomposizione della Crisantemina e dell' Ossicrisantemina per mezzo degli idrati alcalini.

Se invece ammettiamo che la catena grassa sia quella iosamilica, cioè $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2-CH^3$ noi ci possiamo rendere un' esatta spiegazione della decomposizione di tutti e due gli alcaloidi.

Quando in una catena isoamilica avviene un' ossidazione in uno o in ambedue i metili legati al gruppo $>CH-CH^2-CH^3$ risultano sempre degli acidi, i quali con molta facilità eliminano anidride carbonica, dando prodotti della serie inferiore.

Ricorderò l'acido eteniltricarbonico di C. A. Bischoff (1), il quale col solo riscaldamento a 158⁰ si decompone, dando acido succinico:

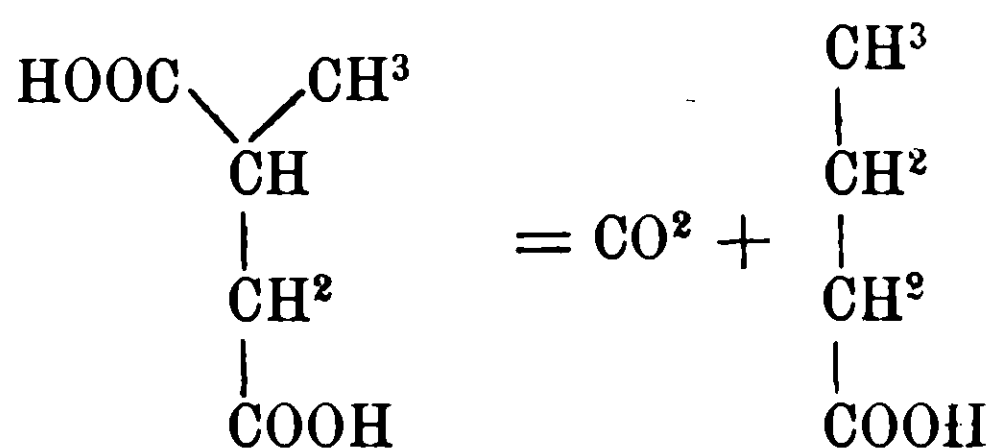
$$\begin{matrix} HOOC\diagdown\diagup COOH \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO^2 + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Quando l'etere etilico dell'acido cloroeteniltricarbonico si riscalda con soluzione di potassa, si forma acido ossisuccinico, carbonato potassico, alcool e cloruro potassico, secondo l'equazione seguente:

$$\begin{matrix} C^2H^5-O-OC\diagdown\diagup CO-O-C^2H^5 \\ CCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COO-C^2H^5 \end{matrix} + 5KOH = \begin{matrix} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOK \end{matrix} + KCl + K^2CO^3 + 3(C^2H^5OH$$

Così anche l' acido metilsuccinico (2) se si riscalda lentamente

(3) B. **13**, 2162.

(2) Ad. Claus. A. **191**, 48.

alla temperatura di 180° e 200° si decompone formandosi anidride carbonica ed acido butirrico

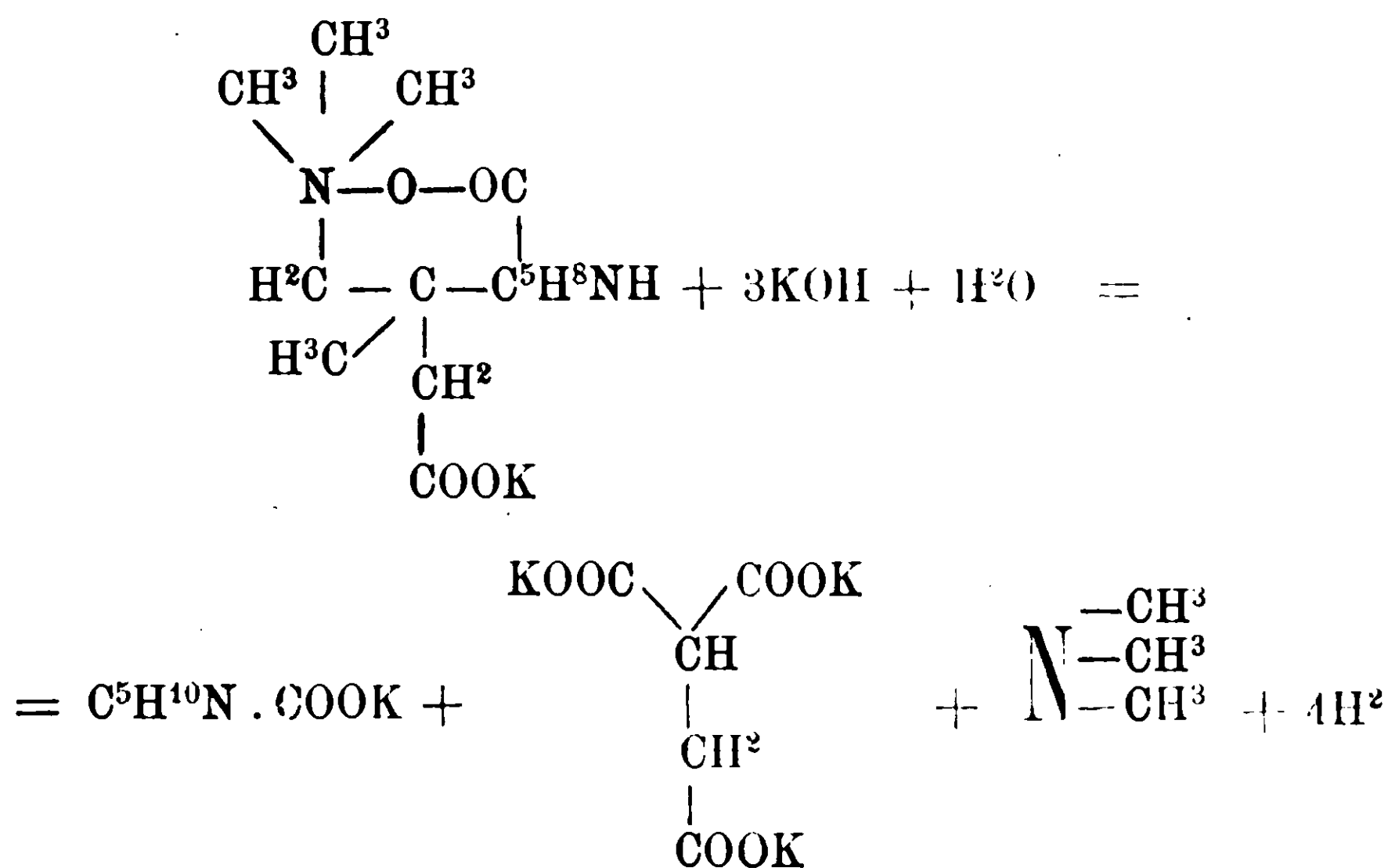
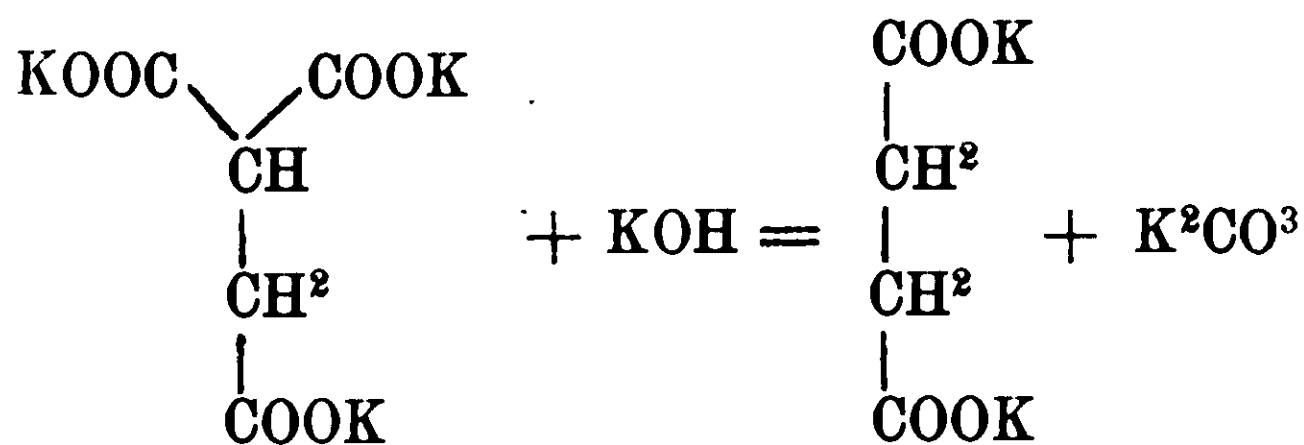
$$
\begin{array}{l} HOOC \diagdown \diagup CH^3 \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}
= CO^2 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}
$$

Per l' azione della potassa sulla crisantesima o sull' ossicrisantemina avviene con sicurezza un processo di ossidazione, il quale viene dimostrato dallo sviluppo continuo e regolare d' idrogeno, che si osserva dal principio della reazione sino alla fine e dalla quantità grande di carbonato potassico che si ritrova, quando la reazione è finita.

Si può supporre, che per l' azione ossidante della potassa sull'ossicrisantemina i due metili della catena isoamilica si ossidino, per cui si formi l' acido eteniltricarbonico, il quale sia per il riscaldamento, sia per l' azione della potassa, si scinda in anidride carbonica ed acido succinico: sicchè in ultimo per l' azione della potassa su questo alcaloide si dovrà ottenere acido esaidropiridincarbonico, acido succinico e anidride carbonica.

L'equazione seguente spiega completamente la reazione:

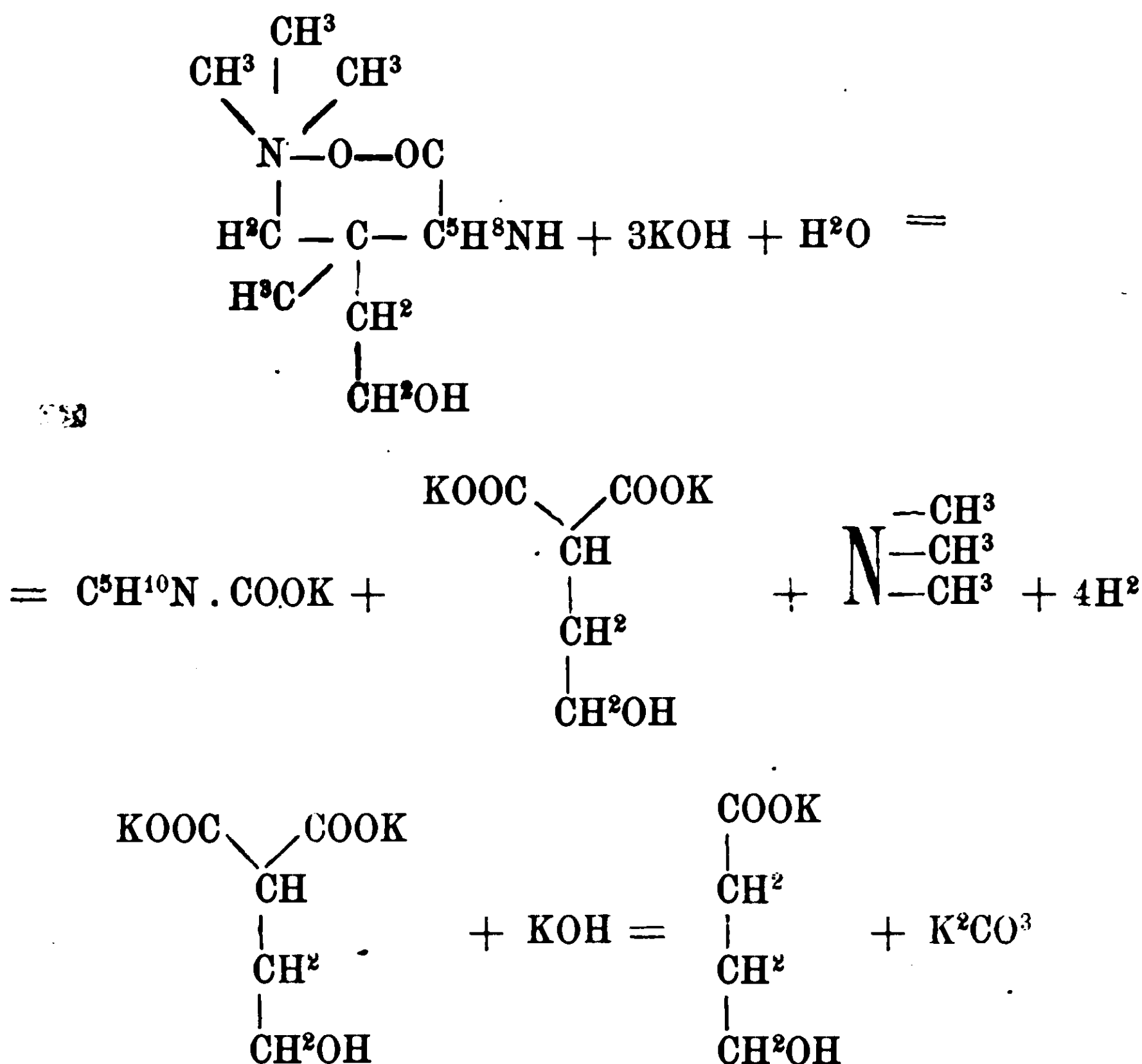
$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH^3 \\
CH^3 \;|\; CH^3 \\
\quad \diagdown \; \diagup \\
\quad N—O—OC \\
\quad | \quad\quad\quad | \\
H^2C — C — C^5H^8NH + 3KOH + H^2O = \\
H^3C \diagup \; | \\
\quad\quad CH^2 \\
\quad\quad | \\
\quad\quad COOK
\end{array}
$$

$$
= C^5H^{10}N . COOK + \begin{array}{l} KOOC \diagdown \diagup COOK \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOK \end{array} + N \begin{array}{l} —CH^3 \\ —CH^3 \\ —CH^3 \end{array} + 4H^2
$$

$$\begin{array}{c} KOOC \diagdown \diagup COOK \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOK \end{array} + KOH = \begin{array}{c} COOK \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOK \end{array} + K^2CO^3$$

Se invece facciamo agire la potassa sulla Crisantemina, possiamo supporre, che l' azione ossidante degli alcali si porti, come per l' Ossicrisantemina, sui due medesimi metili, per cui si formi un acido ossipropenildicarbonico $OH—CH^2—CH^2—CH\begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array}$, il quale mediante il riscaldamento, si decomponga come l'acido metilsuccinico ed eteniltricarbonico, in anidride carbonica e acido γ-ossibutirrico, secondo la seguente equazione:

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \quad | \quad \diagup \\ N—O—OC \\ | \qquad\quad | \\ H^2C — C— C^5H^8NH \\ H^3C \diagup \quad | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + 3KOH + H^2O =$$

$$= C^5H^{10}N . COOK + \begin{array}{c} KOOC \diagdown \diagup COOK \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + N\begin{array}{l} —CH^3 \\ —CH^3 \\ —CH^3 \end{array} + 4H^2$$

$$\begin{array}{c} KOOC \diagdown \diagup COOK \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + KOH = \begin{array}{c} COOK \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + K^2CO^3$$

Ugualmente bene con la formola di struttura proposta si potrà spiegare l'azione dell'acqua sulla Crisantemina.

Possiamo supporre, che la reazione avvenga in due tempi: dapprima l'azione dell'acqua si limita a staccare la trimetilammina, al cui posto si sostituisce un ossidrile e si ottiene una base $C^{11}H^{21}NO^{4}$, quella stessa che in piccola quantità si ha per la decomposizione limitata della Crisantemina colla potassa. Però questo corpo a funzione acida e basica, molto instabile, si decompone in parte, perdendo anidride carbonica, in diossiamilpiperidina ed in parte, per l'azione dell'idrogeno nascente, si scinde in acido esaidropiridincarbonico e glicol amilico.

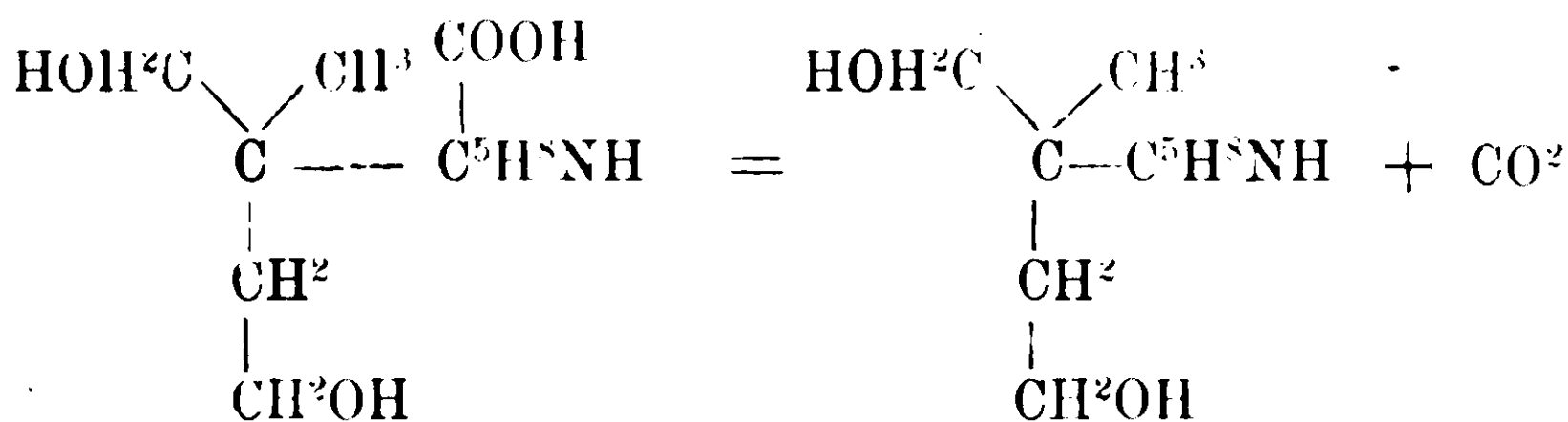
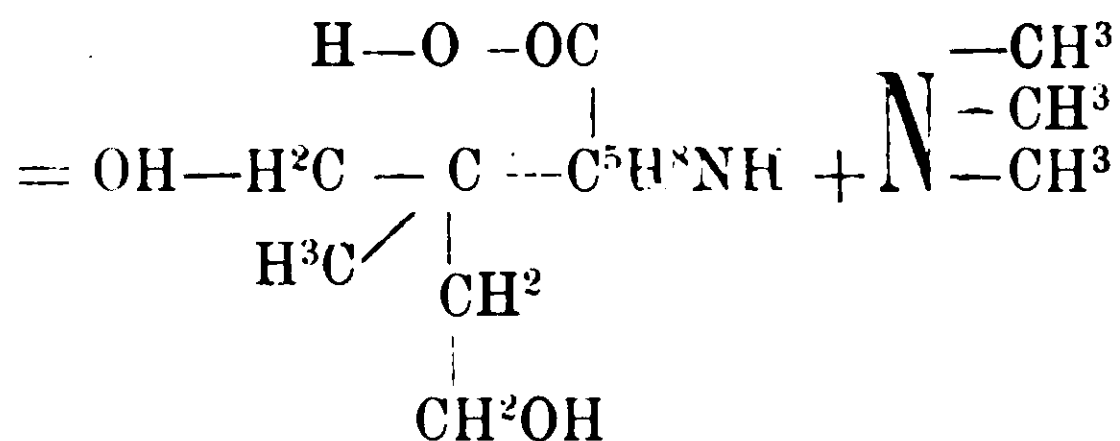
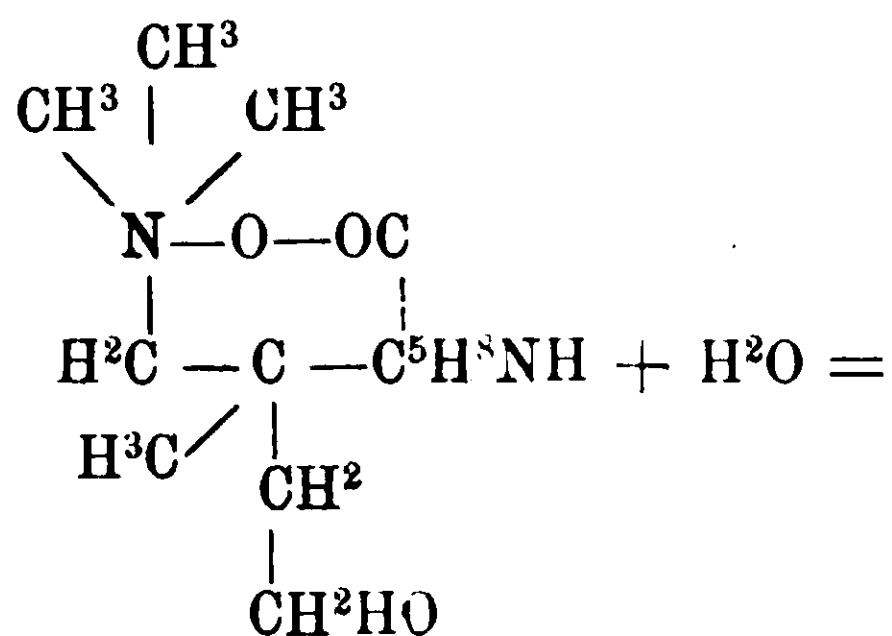
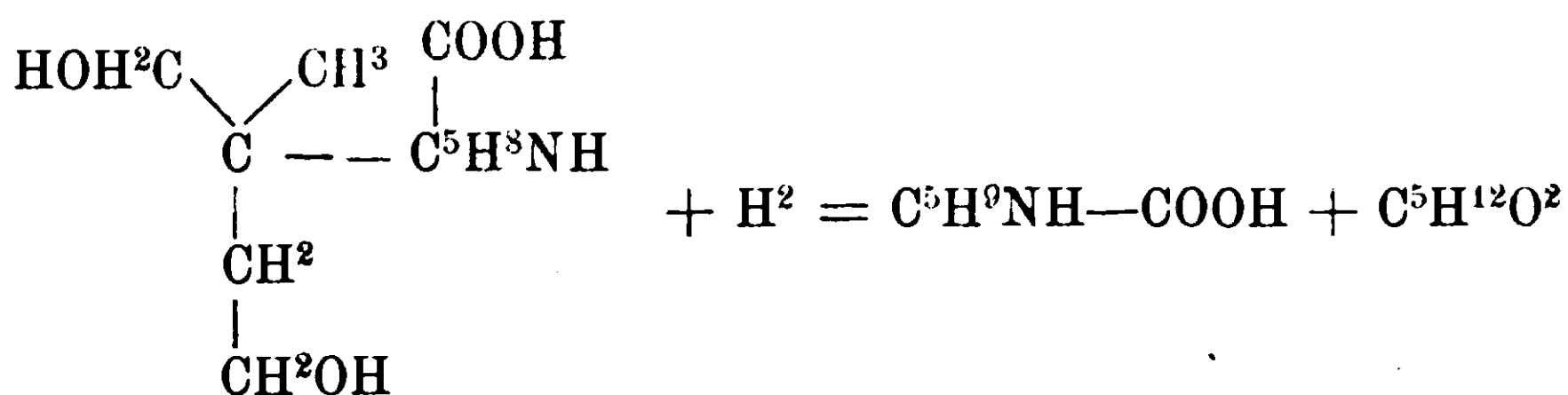
Da idrogenante è da supporre che funzioni lo stesso gruppo piperidinico di un'altra molecola, che si disfà, e difatti si ottengono come prodotti secondarii della reazione ammoniaca e piccole quantità di basi piridiche.

La seguente equazione spiega la suddetta decomposizione:

```
      CH3
  CH3  |  CH3
     \   /
      N—O—OC
      |     |
    H2C — C —C5H8NH + H2O =
     H3C/  |
          CH2
           |
          CH2HO

                 H—O -OC              —CH3
                       |           N  —CH3
  = OH—H2C — C —C5H8NH   +   N  —CH3
            H3C/ |
                CH2
                 |
               CH2OH

HOH2C   CH3  COOH             HOH2C   CH3
     \ /      |                    \ /
      C —— C5H8NH       =           C—C5H8NH  + CO2
      |                             |
     CH2                           CH2
      |                             |
    CH2OH                         CH2OH
```

$$\begin{array}{l} HOH^2C\diagdown\ \diagup CH^3\ \ \overset{COOH}{|} \\ \qquad C \;—\;— C^5H^8NH \\ \qquad | \\ \qquad CH^2 \\ \qquad | \\ \qquad CH^2OH \end{array} + H^2 = C^5H^9NH—COOH + C^5H^{12}O^2$$

Dalle sudette equazioni si rileva, che colla formola di struttura proposta si spiegano nettamente tutte le reazioni della Crisantemina.

Io continuerò lo studio dell' acido esaidropiridincarbonico, della diossiamilpiperidina e del glicol amilico , non solo perchè esso è importante essendo questi corpi non conosciuti, quanto perchè da un' esatta conoscenza di questi prodotti di decomposizione, potrà completamente essere stabilita la costituzione della Crisantemina.

Roma. Istituto chimico, luglio 1891.

Ricerche sopra i derivati solfinici e loro confronto con le combinazioni degli ammonii organici;

nota di R. NASINI e T. COSTA.

(*Giunta il 5 agosto 1891*).

In una Nota precedente noi mostrammo che lo zolfo nei derivati della trietilsolfina ha un potere rifrangente elevatissimo e precisamente, per la riga α dello spettro dell'idrogeno, ricavammo come rifrazione atomica media di questo metalloide i valori seguenti che si riferiscono alle sostanze in soluzione acquosa (1).

(1) R. Nasini e T. Costa, " Sul potere rifrangente di alcuni derivati della trietilsolfina ". Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 2° semestre, p. 284, anno 1890.

	Joduro di trietilsolfina.	Cloruro di trietilsolfina.	Idrato di trietilsolfina.
	$(C_2H_5)_3SJ$	$(C_2H_5)_3SCl$	$(C_2H_5)_3SOH$
Formula n	18,44	17,26	15,53
Formula n^2	10,38	9,07	7,70

Per il joduro poi ricavammo dalle soluzioni in acido acetico glaciale i valori 20,81 (formula n) e 10,59 (formula n^2), e dalle soluzioni in alcool assoluto finalmente i numeri 21,22 (formula n) e 13,85 (formula n^2). Richiamammo anche l' attenzione sul fatto, per ciò che riguarda il joduro, che il suo potere rifrangente molecolare non si mantiene costante col variare dei solventi, mentre, per uno stesso solvente, sembra mantenersi costante col variare della concentrazione. Noi ci astenemmo dal fare qualsiasi ipotesi sulle cause probabili, sia delle variazioni del potere rifrangente molecolare del joduro di trietilsolfina nei vari solventi, sia dei cambiamenti nella rifrazione atomica dello zolfo nelle diverse combinazioni studiate: anzi a proposito del joduro di trietilsolfina dopo aver detto che bisognava ammettere una azione specifica dei solventi sul suo potere rifrangente, soggiungemmo che su questa azione o influenza qualunque ipotesi sarebbe stata prematura. Il prof. Ostwald in un resoconto del nostro lavoro da lui pubblicato nello " Zeitschrift für physikalische Chemie (fascicolo del febbrajo 1891, pag. 237) „ ci rimprovera quasi di non aver preso affatto in considerazione la teoria della dissociazione elettrolitica, la quale secondo la sua opinione, può spiegare assai bene le differenze ottenute per il joduro nei vari solventi (1).

Noi dobbiamo riconoscere che nel caso nostro speciale, la teoria della dissociazione elettrolitica realmente ci spiegherebbe nel modo il migliore non solo le variazioni del potere rifrangente del joduro nei vari solventi, ma anche quelle della rifrazione atomica dello zolfo nelle diverse combinazioni solfiniche: ciò risulterà evidente dalle esperienze che tra poco descriveremo. Se noi non abbiamo preso in considerazione questa teoria, è perchè ci siamo persuasi

(1) " Auf die elektrolytische Dissociation, welche nach der Meinung des Referenten diesen Unterschied zu erklären geeignet ist, haben die Verfasser keine Rücksicht genommen „.

che in moltissimi casi il potere rifrangente non si risente affatto o soltanto in modo trascurabile per cambiamenti che si riferiscono alla dissociazione elettrolitica : fatto questo che formerà l'argomento di una prossima pubblicazione. Nondimeno, lo ripetiamo ancora una volta, nel caso nostro speciale tutti i fatti andrebbero d'accordo colla teoria dell'Ostwald e dell'Arrhenius, come lo mostrano principalmente le esperienze crioscopiche ed ebullioscopiche da noi eseguite. Instituimmo queste ricerche, non solo allo scopo di porre in relazione i dati forniti dal potere rifrangente con quelli che hanno attinenza alla teoria da noi rammentata , ma anche per stabilire il vero peso molecolare dei derivati solfinici , sul quale nulla si sapeva fino ad ora. È noto essere regola generale che il potere rifrangente aumenta col polimerizzarsi delle sostanze : se perciò ai derivati solfinici spettasse una complessità molecolare maggiore di quelle che loro si attribuisce e diversa nei diversi solventi, anche in ciò potrebbe trovarsi la spiegazione del valore così elevato che ha in essi il potere rifrangente atomico dello zolfo: tanto più che uno di noi ha già mostrato che quasi sempre l'accumularsi dello zolfo nella molecola produce un innalzamento del potere rifrangente e dispersivo.

Noi abbiamo esperimentato oltre che sul joduro , cloruro e idrato di trietilsolfina anche sul suo bromuro e sul joduro di trimetilsolfina. Di quest'ultimo abbiamo anche determinato il potere rifrangente in soluzione acquosa : il prodotto proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e ci assicurammo della sua purezza mediante una determinazione di jodio.

Ecco i resultati delle nostre esperienze :

	Temperatura.	Concentrazione della soluzione	Peso specifico	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$
I.	14^0	21,7903	1,10554	1,36811	1,37613	1,38074
II.	14,6^0	22,5495	1,10962	1,36971	1,37782	1,38252

da cui

	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$R_{H\alpha}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$R'_{H\alpha}$
I.	0,33639	68,62	17,02	0,19826	40,45	9,66
II.	0,33711	68,77	17,17	0,19867	40,53	9,74

La rifrazione atomica dello zolfo nel joduro di trimetilsolfina si mantiene sempre elevata, ma nondimeno è un po' minore di quella che si ricava dal joduro di trietilsolfina. Anche questo fatto, come vedremo, troverebbe la sua spiegazione nella teoria della dissociazione elettrolitica. Non bisogna però dimenticare che il potere rifrangente aumenta un poco nelle serie organiche coll'aumentare del numero dei CH_2: ed è evidente, pel modo che si tiene nel fare i calcoli, che tutti gli aumenti dovuti al passare dal gruppo metile al gruppo etile vanno ad accumularsi sulla rifrazione atomica dello zolfo, che è il numero finale che si ricava dai calcoli.

Nelle tabelle seguenti sono riuniti i resultati delle ricerche crioscopiche da noi eseguite sopra i derivati solfinici. Le esperienze furono fatte coi soliti metodi da noi altre volte descritti:

Punti di congelamento

delle soluzioni acquose di joduro di trietilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_3SJ$
1,4078	0,180	0,1279	31,46
2,1684	0,275	0,1268	31,19
9,4333	1,050	0,1113	27,38
12,9450	1,340	0,1113	27,38

Punto di congelamento

di una soluzione acquosa di cloruro di trietilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_3SCl$
3,7484	0,835	0,2227	34,29

Punti di congelamento
delle soluzioni acquose di idrato di trietilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_3SOH$
1,6777	0,463	0,2759	37,52
2,5808	0,775	0,3002	40,83
3,5198	1,110	0,3160	43,00
7,9987	2,565	0,3206	43,60

Punti di congelamento
delle soluzioni acetiche di joduro di trietilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_3SJ$
1,3068	0,100	0,0765	18,82
1,6124	0,100	0,0620	15,25
2,7668	0,150	0,0542	13,33
3,2756	0,140	0,0427	10,46
3,4803	0,150	0,0431	10,60
3,8860	0,170	0,0437	10,75

Punto di congelamento
di una soluzione acetica di bromuro di trietilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_3SBr$
5,2248	0,420	0,0804	16,00

Punti di congelamento
delle soluzioni acquose di joduro di trimetilsolfina.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(CH_3)_3SJ$
1,5078	0,280	0,1857	37,88
4,3279	0,680	0,1571	32,05

Per ciò che riguarda il peso molecolare dei derivati solfinici, prescindendo per ora dalle grandi anomalie che offrono le soluzioni acetiche del joduro e del bromuro di trietilsolfina, i numeri ottenuti possono considerarsi come normali e tali da condurre ad ammettere per queste combinazioni in soluzione acquosa la formula semplice generalmente ad esse attribuita. Gli idrati di trimetil- e di trietilsolfina sono basi estremamente energiche comparabili alla potassa, alla soda, agli idrati degli ammonii organici : è naturale che esse e i loro sali si comportino anche rispetto alla legge di Raoult in modo analogo. E veramente l'analogia è perfetta, come si può vedere dai seguenti numeri che togliamo dalle pubblicazioni del Raoult :

		Abbassamenti molecolari in soluzione acquosa
Idrato di potassio	KOH	35,3
Idrato di sodio	$NaOH$	36,2
Idrato di tetrametilammonio	$(CH_3)_4NOH$	36,8
Joduro di potassio	KJ	35,2
Bromuro di potassio	KBr	35,1
Cloruro d'ammonio	$NH_4 . Cl$	34,8

Vediamo ora come i dati forniti dalle esperienze crioscopiche spiegherebbero, nel senso della dissociazione elettrolitica, le variazioni del potere rifrangente atomico dello zolfo nel derivati solfinici e del potere rifrangente molecolare del joduro di trietilsolfina nei vari solventi. Tra i composti della trietilsolfina il più dissociato

sembrerebbe l' idrato, poi il cloruro e finalmente il joduro: ora lo zolfo ha il minimo potere rifrangente atomico nell' idrato, il massimo nel joduro. Il joduro di trimetilsolfina è più dissociato di quello di trietilsolfina e in corrispondenza di ciò lo zolfo ha in esso una più piccola rifrazione atomica. Il joduro in acido acetico non si trova evidentemente allo stato di dissociazione, ma anzi, come diremo tra poco, in quello di elevata complessità molecolare: con ciò andrebbe d'accordo il fatto che in questo solvente il joduro ha un maggiore potere rifrangente molecolare e per conseguenza lo zolfo una più grande rifrazione atomica: e poichè anche l'alcool non può provocare la dissociazione elettrolitica, così anche in questo solvente il composto manifesta il suo più alto potere rifrangente. In altri termini il potere rifrangente atomico dello zolfo sarebbe tanto più elevato quanto minore è lo stato di dissociazione a cui trovasi la combinazione solfinica, quanto più inalterato è rimasto il tipo di combinazione SX_4. Ma nemmeno si può escludere, visto il modo anormale di comportarsi del joduro in soluzione acetica, che esso vi si trovi in uno stato di forte complessità molecolare; che per analogia nello stesso stato si trovi nelle soluzioni alcooliche e che da questa specie di polimerizzazione dipenda il più alto potere rifrangente: le variazioni poi che si osservano nei vari derivati solfinici possono trovare la loro spiegazione nel fatto ormai riconosciuto che, pur mantenendosi inalterato il tipo del composto, la sostituzione di un atomo di cloro, di un atomo di bromo, di un ossidrile ad un atomo di idrogeno, di jodio e via discorrendo porta con sè una variazione nel potere rifrangente.

Il comportamento del joduro e del bromuro di trietilsolfina nell' acido acetico glaciale è veramente strano, tanto più strano in quanto che tra i diversi solventi l' acido acetico è quello sin quì che si è comportato nel modo il più normale: si ammette anzi che esso pel solito agisca come dissociante dei gruppi complessi. Per il joduro si dedurrebbe che ad esso in soluzione acetica spetta una formula doppia o quadrupla, a seconda della concentrazione, della formula semplice; e più che una formula doppia spetterebbe al bromuro. Noi ci siamo assicurati che il joduro non si altera sciogliendosi nell' acido acetico glaciale, giacchè dalle soluzioni l' abbiamo potuto ricavare perfettamente puro. Pensammo che il

modo anormale di comportarsi potesse dipendere dal fatto che ci trovassimo davanti a un caso di soluzione solida, che cioè nell' atto del congelamento si separassero in porzioni definite il solvente cristallizzato e una parte della sostanza disciolta (1). Ciò veramente non sembrava molto probabile, giacchè noi avevamo visto che se nelle soluzioni acetiche convenientemente raffreddate si introduceva un cristallino della sostanza, questo non produceva il più piccolo cambiamento; mentre un cristallino di acido acetico provocava immediatamente la congelazione. Nondimeno facemmo altre esperienze ancor più convincenti: preparammo con tutta esattezza una soluzione di joduro in acido acetico e determinammo la quantità di jodio dosandolo allo stato di joduro di argento: trovammo

	calcolato dal peso della sostanza	trovato
J %	51,62	51,77

Facemmo poi congelare la soluzione prolungando il congelamento per due minuti: prelevammo una certa quantità del liquido e in esso determinammo il jodio. La parte cristallizzata fu spremuta rapidamente su carta alla temperatura del congelamento e si potè avere così perfettamente incolora: la massa bianchissima fu fatta liquefare ed il liquido saggiato con nitrato d'argento nelle opportune condizioni mostrò di non contenere nemmeno una traccia di jodio. Ripetemmo l' esperienza prolungando il congelamento per quattro minuti: al solito nella massa cristallizzata non rinvenimmo jodio; la determinazione di jodio nei liquidi ci dette i seguenti numeri:

I. Congelamento durato 2 minuti	J %	54,72
II. Congelamento durato 4 minuti	J %	55,62

La quantità di jodio cresce nel liquido di mano in mano che il congelamento progredisce giacchè la soluzione si fa più concentrata: d' altra parte ciò che cristallizza per raffreddamento è l'acido acetico puro. Bisogna quindi escludere che si tratti quì si

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie T. V, pag. 322. Anno 1890.

un caso di soluzione solida: aggiungasi che il joduro di trietilsolfina può stare disciolto nell'acido acetico (nei limiti di concentrazione da noi esaminati) anche a temperature di diversi gradi più basse di quelle corrispondenti alla congelazione, come ci assicurammo gettando nelle soluzioni un cristallino dl sostanza. Non resta altra ipotesi che quella di ammettere che il joduro di trietilsolfina si trovi nelle soluzioni acetiche in uno stato di elevata complessità molecolare. Il fatto che anche il bromuro di trietilsolfina offre le medesime anomalie, dimostra che la causa di queste non è da attribuirsi alla presenza del jodio, ma da ricercarsi piuttosto nel tipo di combinazione. La insolubilità del joduro di trimetilsolfina nell' acido acetico glaciale ci ha impedito di tentare delle esperienze su di esso: essendo poi i derivati solfinici insolubili nel benzolo, ci è stato impossibile di eseguire delle esperienze crioscopiche, le quali avrebbero avuto un grande interesse.

Era molto importante di ricercare se anche nelle soluzioni alcooliche il joduro e il bromuro di trietilsolfina e in generale i composti solfinici, avevano una complessità molecolare più grande di quella che loro si attribuisce. Facemmo delle esperienze col metodo del Beckmann fondato sull' innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni, adoperando l'apparecchio da lui proposto e che trovammo corrispondere perfettamente allo scopo perchè è di uso facile e rapido e dà risultati esatti (1). Non potevamo pensare a fare esperienze sul joduro di trietilsolfina, giacchè esso si decompone con troppa facilità: tentammo una esperienza col joduro di trimetilsolfina, ma anche esso sembra decomporsi, cosicchè invece di un innalzamento si ha un abbassamento nel punto di ebollizione dell' alcool. Pel bromuro di trietilsolfina ottenemmo i seguenti valori:

Concentrazione (gr. di sostanza per 100 gr. d'alcool).	Innalzamento termometrico.	Coefficiente d'innalzamento.	**Innalzamento molecolare.** per $(C_2H_5)_3SBr$
2,575	0°,160	0,0621	12,36

(1) Beckmann, " Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode. " Zeitschrift für physikalische Chemie. T. VI, pag. 437. Anno 1890.

Il numero teorico per l' innalzamento molecolare sarebbe di 11,5: si può dire quindi che il bromuro di trietilsolfina in soluzione alcoolica si comporta in modo normale; in ogni caso sembrerebbe piuttosto un po' decomposto; come peso molecolare si dedurrebbe il numero 185, mentre il peso molecolare calcolato è 190. Sembrerebbe che i dati forniti dalle esperienze crioscopiche non andassero troppo d' accordo con quelli che si ricavano dalle esperienze ebullioscopiche: trattandosi però di combinazioni facilmente decomponibili per l' azione del calore, non è improbabile che causa dell' anomalia sia piuttosto l' elevata temperatura. Pur troppo non abbiamo potuto fare esperienze ebullioscopiche sopra soluzioni eteree, giacchè nell'etere i derivati solfinici sono insolubili o quasi.

Ci è sembrato di qualche interesse di indagare se alcuni composti che presentano la massima analogia coi derivati solfinici, si comportano anche nello stesso modo rispetto al punto di congelamento ed a quello di ebollizione delle soluzioni. Questi composti sarebbero i derivati degli ammonii: nello stesso modo che il solfuro di etile e il joduro di etile si uniscono insieme per dare il joduro di trietilsolfina, così la trietilammina ed il joduro di etile si sommano per produrre il joduro di tetraetilammonio; e come da questo per l' azione dell'ossido d' argento umido si ha l' idrato di tetraetilammonio che è una base energica quanto la potassa, così anche nello stesso modo dal joduro di trietilsolfina si ha l'idrato che è una base altrettanto energica: l' avidità, la conducibilità elettrica, il calore di neutralizzazione, l'abbassamento molecolare del punto del congelamento delle soluzioni acquose sono si può dire uguali per la base ammonica e la base solfinica. I derivati degli ammonii organici e quelli solfinici si comportano anche in modo analogo per l'azione del calore. Noi abbiamo voluto studiare anche più a fondo questa analogia: per il punto di congelamento del joduro di tetraetilammonio in soluzione acquosa abbiamo trovato i seguenti numeri:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento A	Abbassamento molecolare per $(C_2H_5)_4NJ$
2,173	0°,29	0,1334	34,28

L'abbassamento molecolare è, come si vede, assai vicino a quello dei corrispondenti composti solfinici. Non abbiamo potuto fare esperienze sul joduro di tetrametilammonio, giacchè esso a bassa temperatura è troppo poco solubile nell'acqua. L'analogia si estende anche alle proprietà ottiche. È noto per le nostre esperienze (1) che il solfuro e il joduro d' etile, unendosi insieme per dare il joduro di trietilsolfina non conservano il loro potere rifrangente: ma invece il potere rifrangente del composto è assai maggiore della somma di quelli dei componenti. Noi esperimentammo sopra una soluzione acquosa al 12,9104 $^0/_0$ di joduro di tetraetilammonio purissimo ed alla temperatura di 16,8^0 trovammo i seguenti valori:

Peso specifico della soluzione	μ_{H_α}	μ_{H_β}	μ_{H_γ}
1,03722	1,35089	1,35774	1,35839

da cui

$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$
0,38065	97,83	0,22659	58,23

Ora il potere rifrangente della trietilammina è, secondo il Gladstone, 54,62, secondo il Brühl 55,25; quello del joduro di etile è 41,06; la somma sarebbe 95,68 adottando il valore del Gladstone, 96,31 adottando quello del Brühl: nel 1° caso si avrebbe un aumento di 2,15, nel secondo di 1,52; ad ogni modo un aumento non trascurabile, specialmente tenendo conto del fatto che l'azoto ha una piccola rifrazione atomica. Tutto questo per la formula *n*. Per la formula n^2 la rifrazione molecolare della trietilammina è, secondo il Gladstone 33,50 e presso a poco lo stesso valore secondo il Brühl; la rifrazione molecolare del joduro di etile è 24,69: la somma è 58,19, numero quasi identico a quello trovato. Anche

(1) R. Nasini e T. Costa, „Sopra un caso singolare nella rifrazione dei composti organici. „ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Vol. VI, 2° sem., p. 259. Anno 1890.

per il joduro di trietilsolfina le differenze erano assai minori colla formula n^2 che non colla formula n pur rimanendo sempre evidentissime: quì trattandosi di differenze molto più piccole, esse sono venute a sparire coll'adozione della formula n^2. Ad ogni modo ci sembra che l'analogia ottica tra i due joduri resulti evidentissima.

L'insolubilità o la piccolissima solubilità degli joduri degli ammonii organici nell'acido acetico, non ci ha permesso di stabilire se ad essi spetta una complessità molecolare così elevata come al joduro e al bromuro di trietilsolfina. Esperimentammo col metodo ebulliscopio del Beckmann sopra una soluzione alcoolica di joduro di tetraetilammonio e ottenemmo i seguenti valori:

Concentrazione della soluzione (gr. di sostanza con 100 gr. d'alcool).	Innalzamento termometrico.	Coefficiente d'innalzamento.	Innalzamento molecolare per $(C_2H_5)_4NJ$
2,957	0,135	0,0457	11,74

Il numero ottenuto è perfettamente normale: si potrebbe perciò affermare che il composto nell'alcool ha la formula semplice, tanto più che si tratta quì di una sostanza non così facilmente decomponibile per l'azione del calore. Non fu possibile di fare soluzioni alcooliche del joduro di tetrametilammonio e neppure soluzioni eteree di questo e dell'altro joduro per la piccolissima o nulla solubilità. A questo proposito dobbiamo anche avvertire che cercammo di adoperare per i punti di congelamento dei derivati solfinici e ammoniorganici il nitrobenzolo e il bromuro di etilene, ma al solito la poca solubilità ci impedì di eseguire esperienze attendibili.

Roma. Istituto chimico, giugno 1891.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXI. VOL. XXI. — 1891.
PARTE 2ª

PALERMO
TIPOGRAFIA DELLO « STATUTO »
1891.

INDICE DEL VOLUME XXI.

PARTE SECONDA

FASCICOLO VII.

(pubblicato il 1° luglio 1891).

FASCICOLO VIII.

(pubblicato il 1° agosto 1891).

FASCICOLO IX.

(pubblicato il 1° settembre 1891).

FASCICOLO X.

(pubblicato il 31 ottobre 1891),

FASCICOLO XI.

(pubblicato il 10 dicembre 1891).

FASCICOLO XII.

(pubblicato il 15 gennajo 1892).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla epiclorammina;

di **ROBERTO SCHIFF**.

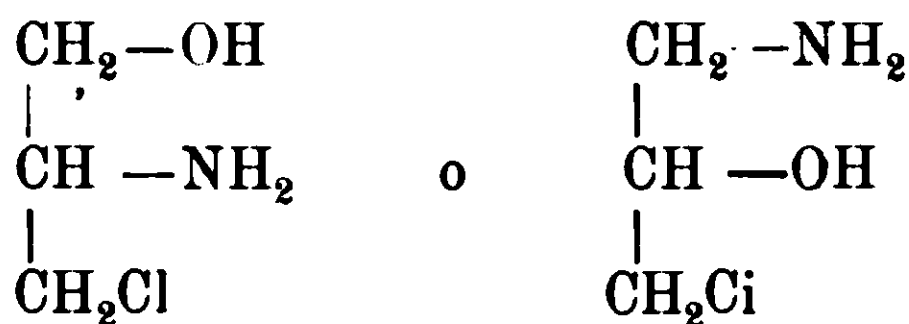
(*Giunta il 25 aprile 1891*)

L' epicloridrina reagisce facilmente sull' ammoniaca, però i prodotti ottenuti in questa reazione da varii autori (1) sono sostanze sciroppose, formanti sali poco o punto cristallizzabili e mostrano tutti una composizione assai complicata.

Furono sempre prodotti di condensazione derivanti da due o più molecole del semplice prodotto di addizione dell'ammoniaca all' epicloridrina, per il quale propongo il nome di epiclorammina. Solo A. Fauconnier (2) è riescito a ottenere una sostanza cristallizzata e bene caratterizzata dall'azione dell'ammoniaca sull' epicloridrina, la quale però non è il prodotto semplice di addizione, ma una base terziaria derivante da tre molecole di epicloridrina oppure da 3 molecole di epiclorammina con eliminazione di 2 molecole di NH_3.

$$(C_3H_5ClOH)_3N$$

Per ottenere l'epiclorammina, o meglio, per ottenere i sali della base

$$\begin{array}{lcl} CH_2-OH & & CH_2-NH_2 \\ | & & | \\ CH\ -NH_2 & \text{o} & CH\ -OH \\ | & & | \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \end{array}$$

bisogna seguire una strada più lunga di quella tentata finora dai

(1) Darmstädter. Annalen di Liebig **148**, p. 124. — Reboul. Ann. de Chimie et de Physique (3) LX, p. 26.

(2) Comptes rendus **107**, p. 115.

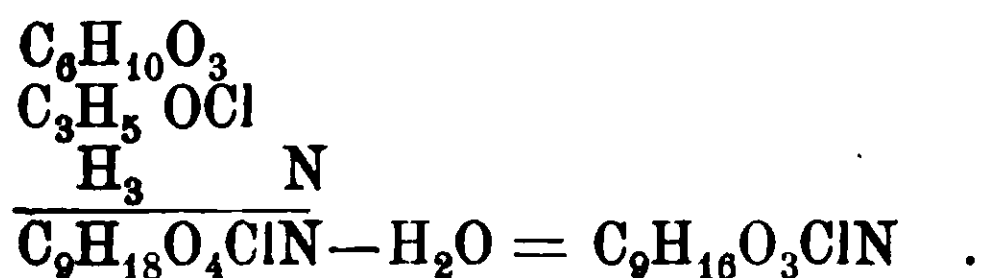
varii sperimentatori ed eseguire prima la condensazione dell' epicloridrina coli' etere acetacetico in presenza di ammoniaca alcoolica.

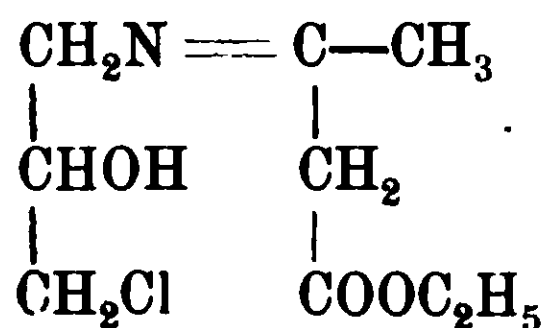
Si mescolano quantità equimolecolari di epicloridrina e di etere acetacetieo e, dopo aggiunto un eccesso di soluzione alcoolica di ammoniaca, si lascia in riposo per alcune ore. Durante questo tempo si osserva un moderato riscaldamento spontaneo e quando il liquido è tornato freddo lo si riscalda per un quarto d' ora a bagno maria, compiendo così la reazione. Per aggiunta di acqua si separa un olio incoloro che presto si solidifica in cristalli aghiformi bianchissimi, che ricristallizzati dall' alcool diluito fondono a 95^0 senza decomposizione.

Questa sostanza corrisponde alla formola

$$C_9H_{16}NO_3Cl$$

e si è formata per la sommazione di una molecola di ognuno degli ingredienti con eliminazione di una molecola d'acqua.

$$\begin{array}{l} C_6H_{10}O_3 \\ C_3H_5\ OCl \\ \underline{\ \ H_3 \qquad N\ } \\ C_9H_{18}O_4ClN - H_2O = C_9H_{16}O_3ClN \end{array}$$

Gli si potrebbe assegnare con probabilità di essere nel vero, la formola razionale seguente:

$$\begin{array}{lcl} CH_2N & = & C-CH_3 \\ | & & | \\ CHOH & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2Cl & & COOC_2H_5 \end{array}$$

nella quale però è incerto se l'azoto sia attaccato al primo oppure al secondo carbonio del gruppo dell'epicloridrina.

Le analisi fornirono i seguenti risultati :

1) 0,4330 gr. di sostanza diedero 0,7742 gr. di CO_2 e 0,2823 gr. di H_2O.
2) 0,2260 gr. di sostanza diedero 0,4047 gr. di CO_2 e 0,1492 gr. di H_2O.
3) 0,4590 gr. di sostanza diedero 0,2903 gr. AgCl.

4) 0,2215 gr. di sostanza diedero 11,5 cc. di azoto; $B_0 = 767,0$; $t^0 = 5,6^0$.

	trovato		calcolato
C % =	48,76	48,83	48,75
H % =	7,23	7,33	7,22
Cl % =	15,64	—	16,02
N % =	6,39	—	6,32

Questa sostanza è assai resistente verso un moderato innalzamento di temperatura, si lascia fondere e risolidificare senza decomposizione e senza variare di punto di fusione.

Riscaldandola per qualche tempo sopra il suo punto di fusione tra 100^0 e 110^0 essa ha, dopo risolidificata, ancora la composizione primitiva.

1) 0,2096 gr. di sostanza diedero 0,3770 gr. di CO_2 e 0,1387 gr. di H_2O.

2) 0,5215 gr. di sostanza diedero 0,3300 gr. AgCl.

	trovato	calcolato
C %	49,05	48,76
H %	7,36	7,22
Cl %	15,65	16,02

Questo composto ha proprietà nettamente basiche, si scioglie a freddo negli acidi e da queste soluzioni gli alcali lo precipitano immutato, purchè si sia evitato qualunque innalzamento di temperatura.

Sciolto nell'acido cloridrico, precipitato con soluzione concentrata di carbonato sodico e cristallizzato dall' alcool diluito, fornì all'analisi questi risultati.

1) 0,4889 gr. di sostanza diedero 0,8691 gr. di CO_2 e 0,3161 gr. di H_2O.

2) 0,6696 gr. di sostanza diedero 0,4300 gr. AgCl.

	trovato	calcolato
C %	48,48	48,76
H %	7,18	7,22
Cl %	15,88	16,02

Questo corpo è assai solubile nell' alcool assoluto a caldo e a

freddo, è meno solubile nell'etere e pochissimo nell'acqua fredda, mentre si scioglie un po' di più in quella bollente, dalla quale cristallizza in lunghissimi aghi. La soluzione della sostanza non precipita coi sali d'argento nè a freddo nè a caldo, non precipita coll'acido picrico in presenza di carbonato sodico e la soluzione cloridrica non fornisce cloroplatinato neppure dopo aggiunta di alcool e di etere. Con anidride acetica non si ottiene derivato acetilato, perchè riscaldandola con questo agente succede una scissione simile a quella che producono tutti gli acidi e della quale parlerò più sotto.

Nella preparazione di questa sostanza bisogna essere molto guardinghi a non prolungare troppo il riscaldamento a bagno maria, altrimenti d'un tratto il liquido ingiallisce e deposita una sostanza biancastra di aspetto appena cristallino che è insolubile in tutti i solventi di qualunque genere siano, freddi o bollenti e anche insolubile nella potassa e negli acidi organici e minerali. Quando è asciutta si presenta in forma di una polvere giallina che bollita con acqua rigonfia fortemente tanto che ogni granellino diventa una palla gommosa trasparente, che coll'asciugamento riprende l'aspetto primitivo.

Queste proprietà coincidono perfettamente con quelle della emicloridramide di Reboul (1) e della cloridrinimmide di Claus (2), alla quale quest'ultimo dà la formola

$$C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$$

La mia sostanza pare identica con quest'ultimo corpo.

0,3632 gr. di sost. diedero 0,5487 gr. di CO_2 e 0,2605 gr. di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$
C %	41,21	41,38
H %	7,97	7,76

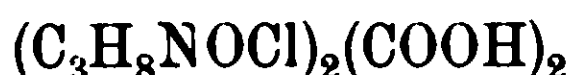
Ossalato di epiclorammina.

Sciogliendo nell'alcool caldo la sostanza sopra descritta e ag-

(1) Luogo citato.

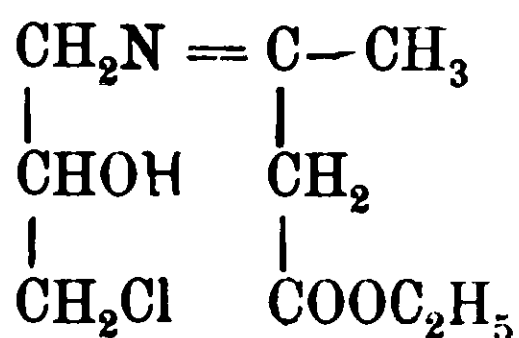
(2) Annalen di Liebig 168, p. 30.

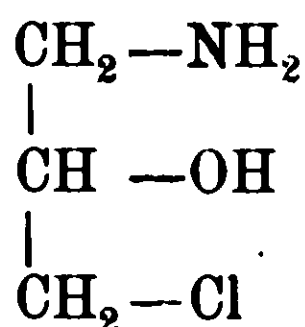
giungendovi una soluzione alcoolica di acido ossalico, si produce un abbondante precipitato bianco cristallino, appena solubile nell'alcool ed invece assai solubile nell'acqua tiepida. Per la purificazione si scioglie di nuovo nell'acqua e si precipita per aggiunta di alcool assoluto. La sostanza fonde a 183-184^0 con sviluppo di anidride carbonica e l'analisi dimostra che essa non è altro che l'ossalato neutro dell'epicloramına.

$$(C_3H_8NOCl)_2(COOH)_2$$

1) 0,3579 gr. di sostanza diedero 0,4088 gr. di CO_2 e 0,1876 gr. di H_2O.
2) 0,4311 gr. di sostanza diedero 0,4865 gr. di CO_2 e 0,2250 gr. di H_2O.
3) 0,2910 gr. di sostanza diedero 0,3284 gr. di CO_2 e 0,1569 gr. di H_2O.
4) 0,2175 gr. di sostanza diedero 0,2026 gr. di AgCl.
5) 0,4350 gr. di sostanza per titolazione = 0,300 gr. di Ag.

	trovato			calcolato
C %	31,14	30,77	30,78	31,06
H %	5,82	5,79	5,99	5,82
Cl %	23,04	23,04	—	22,97

La sostanza:

$$\begin{array}{ll} CH_2N = & C-CH_3 \\ | & | \\ CHOH & CH_2 \\ | & | \\ CH_2Cl & COOC_2H_5 \end{array}$$

si è dunque semplicemente scissa in epicloraminina

$$\begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH\ -OH \\ | \\ CH_2-Cl \end{array}$$

ed etere acetacetico, del quale si è potuto costatare la presenza nell'alcool dal quale si era separato l'ossalato descritto.

Con una reazione analoga a questa si può preparare il cloridrato di epiclorammina decomponendo con acido cloridrico diluito a caldo il composto primitivo. Evaporando nel vuoto il liquido acido si ottiene un sale bianco, ben cristallizzato, solubilissimo nell' acqua e del quale fu determinato l'acido cloridrico salificante.

0,2793 gr. di sostanza corrisposero per titol. a 0,2025 gr. di Ag.

	trovato	calcolato per $(C_3H_8NOCl)HCl$
Cl % =	23,83	24,31

L'epiclorammina libera e solubilissima nell'acqua e se ne separano appena delle traccie con forte odore basico, quando se ne bagnano i sali con soluzione potassica concentrata.

Insieme al vapor d'acqua passano solo pochi vapori con reazione alcalina dovuta principalmente ad ammoniaca.

Pare che l'epiclorammina si trasformi molto facilmente in composti condensati, come li ottennero Darmstaedter e Reboul nell'azione diretta dell' ammoniaca sull' epicloridrina, ed ora che sono riuscito ad accertare l' esistenza di questa base, possiamo concluderne con sicurezza che quei composti complessi derivino da condensazioni tra più molecole di epiclorammina che certamente si è dovuta formare come primo prodotto della reazione.

Colgo questa occasione per ringraziare il mio assistente Dottor N. Tarugi del valente aiuto prestatomi nell' esecuzione della presente ricerca.

Modena. Aprile 1891.

Sulle ossime del cloral e del butilcloral;

di R. SCHIFF e N. TARUGI.

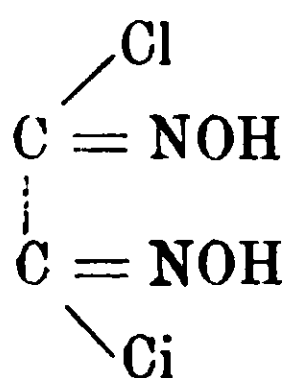
(*Giunta il 25 aprile 1891*).

Sebbene in questi ultimi anni le ossime delle varie aldeidi siano state studiate da moltissimi chimici, le ossime delle due aldeidi triclorurate son rimaste sconosciute. Ciò è dovuto alla circostanza che questi composti non si formano facilmente mediante il processo

generalmente usato per la preparazione delle aldossime, l' azione cioè della idrossilammina libera sulle aldeidi.

Variando però le condizioni sperimentali queste ossime si formano agevolmente, ma le loro proprietà sono tali, che non abbiamo potuto studiare bene che l'ossima del butilcloral, mentre ci siamo dovuti limitare alla sola preparazione della cloralossima.

E. Nägeli (1) ha studiata l' azione della idrossilammina libera sul cloralidrato e ha trovato che in queste condizioni solo una piccola parte del cloral impiegato si trasforma in un composto, al quale va attribuita la formola di una biclorogliossima

$$\begin{array}{l} \quad\diagup Cl \\ C = NOH \\ | \\ C = NOH \\ \quad\diagdown Cl \end{array}$$

Si ottengono facilmente le ossime cercate riscaldando soluzioni acquose di quantità equimolecolari di cloridrato d' idrossilammina e di idrato di cloral o di butilcloral. Quest' ultimo essendo poco solubile nell' acqua lo si può sciogliere prima in piccola quantità di alcool ed aggiungervi la soluzione di cloridrato d'idrossilammina, oppure versare la soluzione acquosa bollente di cloridrato di idrossilammina sul butilcloralidrato secco che così si trasforma immediatamente in butilcloralossima oleosa.

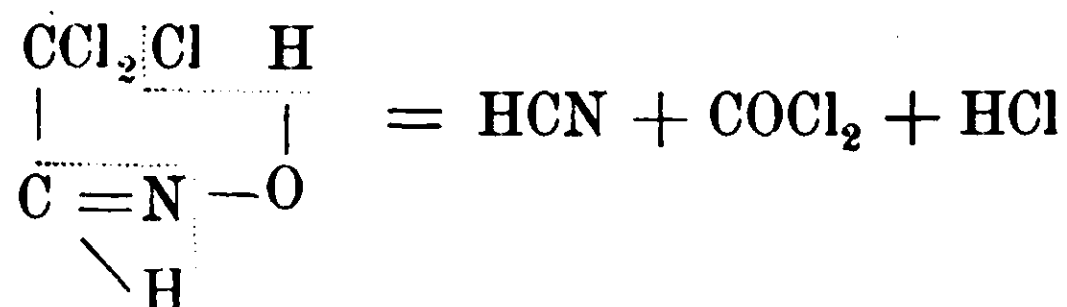
Riscaldando la soluzione acquosa limpida dei due ingredienti fino al suo punto di ebollizione essa, d' un tratto, si fa opaca. Interrompendo a questo punto il riscaldamento e raffreddando il vaso, si deposita uno strato di olio giallastro o verdastro di un odore speciale penetrante, quasi identico a quello del cloro libero.

Di quest'olio se ne ottiene sempre una quantità un po' minore dell'idrato impiegato.

L'ossima del cloral semplice è assai difficile a purificarsi. Qualche volta, lavorando con quantità piccolissime, essa cristallizza, ma finora non siamo mai riesciti a ottenere questa ossima in istato di purezza sufficiente per l'analisi.

(1) Berliner Berichte XVI, p. 499.

La cloralossima lasciata a sè o trattata con acqua calda si decompone producendo grandi quantità di acido cianidrico e cloridrico, mentre si forma una sostanza che mostra le proprietà dell' ossicloruro di carbonio. È probabile che l' ossima si scinda secondo l'equazione seguente:

$$\begin{array}{l} CCl_2 \; Cl \quad H \\ | \qquad\qquad | \\ C = N - O \\ \quad \diagdown H \end{array} = HCN + COCl_2 + HCl$$

Della butilcloralossima.

Questa sostanza si può preparare istantaneamente in qualunque quantità versando dell'acqua bollente sopra un miscuglio equimolecolare e secco di butilcloralidrato e di cloridrato d'idrossilammina, il quale subito si trasforma nell'ossima oleosa che, separata e raffreddata, si solidifica lentamente.

L' ossima così preparata ha odore leggero di cloro libero, è assai solubile in quasi in tutti i solventi usuali eccettuata l'acqua, cristallizza dalla ligroina in grossissimi ottaedri a superficie opaca, e perciò non misurabili, e fonde a 65^0 senza decomposizione. Preparata con questo metodo la sostanza ritiene sempre una tinta gialliccia e la rendita che si ottiene non è completamente soddisfacente, perchè l'olio iniziale non si solidifica mai tutto.

Se invece si versa la soluzione fredda di cloridrato d' idrossilammina sul butilcloralidrato secco e si lascia in riposo per alcuni giorni agitando di tanto in tanto, l' idrato si trasforma integralmente in ossima perfettamente bianca e pura ed in quantità esattamente teorica.

È facile vedere quando la trasformazione è compiuta, perchè l'idrato primitivo rimane sospeso nel liquido agitato e si attacca alle pareti, mentre l'ossima è una polvere cristallina pesantissima che subito si depone sul fondo del vaso.

L'analisi diede i risultati seguenti:

1) 0,4610 gr. di sostanza diedero 0,4278 gr. di CO_2 e 0,1394 gr. di H_2O.
2) 0,4957 gr. di sostanza diedero 1,1140 gr. di AgCl.
3) 0,2508 gr. di sostanza diedero 0,5685 gr. di AgCl.

4) 0,2774 gr. diedero 17,8 cm^3 di azoto; $B_0 = 766$, $t = 18^0$.
5) 0,2949 gr. diedero 19,2 cm^3 di azoto; $B_0 = 756$, $t = 18^0$.

	trovato		calcolato per CH_3—CHCl—CCl_2—CH = NOH
C %	25,31	—	25,19
H %	3,36	—	3,14
Cl %	55,60	56,03	55,90
N %	7,49	7,42	7,34

Fu determinato il peso molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente l'acido acetico e sebbene in generale per le ossime questo metodo non dia risultati regolari, essi furono assai soddisfacenti nel caso presente.

Acido acetico gr. 13,5849 Sost. 0,3218 gr.
Abbass. $0,498^0$ P.M. = 185,5

P.M. calcolato = 190,5

La butilcloralossima è assai stabile verso gli acidi, essa si scioglie nell' acido solforico concentrato e precipita inalterata per aggiunta di acqua. Solo ad alta temperatura la soluzione nell'acido solforico iscurisce con sviluppo di acido cloridrico.

Verso sostanze alcaline invece questo corpo è di una sensibilità estrema; basta semplicemente lavarla sul filtro con acqua ordinaria, non distillata, perchè ingiallisca ed inverdisca rapidamente.

Azione dell'anidride acetica.

Riscaldando moderatamente e per poco tempo la soluzione della butilcloralossima nell' anidride acetica e decomponendo dopo l' eccesso di anidride, si ottiene una sostanza bianca che cristallizza bene dall'alcool diluito e che fonde a 63-64°.

È l'acetilbutilcloralossima come lo dimostrano le analisi seguenti:

1) 0,4262 gr. di sostanza diedero 0,4810 gr. di CO_2 e 0,1386 gr. di H_2O.
2) 0,5261 gr. di sostanza diedero 0,5970 gr. di CO_2 e 0,1610 gr. di H_2O.

3) 0,4862 gr. di sostanza diedero 0,5520 gr. di CO_2 e 0,1545 gr. di H_2O.
4) 0,6642 gr. di sostanza diedero 1,2332 gr. di AgCl.
5) 0,3960 gr. di sostanza diedero 0,7401 gr. di AgCl.

	trovato			calcolato per $C_6H_8Cl_3NO_2$
C %	30,78	30,95	30,96	30,96
H %	3,61	3,40	3,53	3,48
Cl %	45,93	46,16	—	45,80

Se nella preparazione di questa sostanza si è spinto o prolungato troppo il riscaldamento, succedono contemporaneamente varie decomposizioni con sviluppo di acido cianidrico ed acido cloridrico, mentre viene rigenerata una certa quantità di butilcloralidrato. Inoltre si formano sempre degli olii di difficile purificazione e che conterranno probabilmente il nitrile corrispondente all' ossima.

L'azione delle soluzioni alcaline sull'ossima è assai singolare ed è la stessa sia che si prenda idrato sodico o potassico o i carbonati di questi metalli.

Gettando l' ossima polverizzata in queste soluzioni essa si fa subito d' un colore verde intenso , mandando fortissimo odore di acido ipocloroso.

Durante la reazione non si osserva alcun sviluppo di calore.

Lentamente il colore verde passa al giallo chiaro e rimane una sostanza pastosa, non purificabile, mentre nel liquido si può costatare la presenza di cianuro, cloruro e di ipoclorito potassico.

Operando con soluzione di ammoniaca si osservano gli stessi fenomeni, solo la sostanza residuale è solida, sebbene non cristallina.

Sospendendo la reazione appena il colore verde è sparito completamente, filtrando e lavorando bene la polvere gialla prodotta, si ottiene un composto che pare che corrisponda alla formola $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$.

0,3494 gr. di sost. = 0,4230 gr. di CO_2 e 0,1356 gr. di H_2O.
0,3556 gr. di sost. per titolazione = 0,400 gr. di Ag.

	trovato	calcolato
C %	33,02	33,04
H %	4,31	4,12
Cl %	36,97	36,66

Se invece si dura coll'azione della ammoniaca, finchè il colore del composto solido sia passato al giallo aranciato, pare che continui la declorurazione della sostanza come lo provano i risultati dell' analisi :

C %	32,14
H %	4,10
Cl %	34,29

Risultati assai più netti e soddisfacenti si ottengono facendo agire l'acetato di piombo sulla butilcloralossima, ma essendo questo sale poco solubile nell' alcool freddo e non volendo riscaldare per evitare una decomposizione accompagnata da sviluppo di acido cianidrico che facilmente si produce, abbiamo seguito un metodo, mediante il quale si possono declorurare anche altri derivati cloralici.

Ad una soluzione alcoolica della butilcloralossima, mescolata a ossido di piombo nel rapporto di una molecola di PbO per due molecole di ossima, si aggiungono poche goccie di acido acetico glaciale. L'acido acetico forma un poco di acetato di piombo, questo agisce sull' ossima con produzione di cloruro di piombo rigenerando l'acido e questo, ripetendo il ciclo, continua così a fare progredire la reazione, finchè l' ossido di piombo rosso si è tutto trasformato in cloruro di piombo bianco.

Impiegando una ventina di grammi di ossima la reazione si compie in poche ore eliminando una molecola di acido cloridrico da ogni molecola di ossima.

23 gr. di ossima e 14 gr. di PbO diedero 18 gr. di $PbCl_2$ bianco, esattamente come lo vuole la teoria.

Il prodotto della reazione è una sostanza bianca, ben cristallizzata, che fonde a 158° con decomposizione e che secondo l'analisi è l'ossima dell'aldeide diclorocrotonica

$$CH_3—CCl = CCl—CH = NOH$$

1) 0,5474 gr. di sost. = 0,6211 gr. di CO_2 e 0,1642 gr. di H_2O.
2) 0,5259 gr. di sost. corrisposero a 0,735 gr. di Ag.
3) 0,5342 gr. di sost. diedero 0,9958 gr. di AgCl.

	trovato		calcolato
C %	30,94	—	31,14
H %	3,33	—	3,24
Cl %	45,93	46,16	46,10

Continueremo lo studio della butilcloralossima.

Modena. 15 Aprile 1891.

Comportamento del tartrato di stronzio coi vini gessati; nota di MATTEO SPICA.

(Giunta il 3 maggio 1891).

Allo scopo di migliorare la qualità del vino e farlo conservare, specialmente nei climi caldi, è vecchia abitudine l' aggiungervi solfato calcico. — È noto che il solfato di calcio in contatto del tartrato acido di potassio fa un doppio scambio e produce da una parte tartrato neutro di calcio, che si deposita, e dall'altra solfato di potassio che resta in soluzione. — Il solfato di potassio ha potere deleterio sull' organismo umano. Per questa ragione il ministero della guerra in Francia sin dal 1856 proibì l' uso dei vini molto gessati limitandolo a quelli del 4 ‰. Questa legge in seguito fu adottata in Germania, in Isvizzera e poi con vicende in Italia. — Oggi dietro varii pareri dei consigli di sanità si è ristretto questo limite ed in tutti i paesi la legge rende non commerciabili i vini che contengono più del 2 ‰ di solfato potassico. — Pertanto nelle contrade meridionali non si è smessa la vecchia usanza; perciò gli enologi si sono dati da un canto alla ricerca di un surrogato del gesso che possa dare gli stessi utili risultati senza averne i difetti; e trovare dall'altro il modo come togliere l' eccesso della gessatura in quei vini che la legge bandisce dal commercio.

In quanto ai surrogati, Hngounencq propose l' uso del fosfato bicalcico, e così anco il Prof. Comboni, Gauthier e Bergeron. Il signor Calmettes propone l'aggiunta nel tino ove trovasi il mosto a fermentare di carbonato calcico ed acido tartrico in date proporzioni. Il Prof. Audoynaud ha consigliato l' aggiunta di fosfato ammonico, oppure fosfato bicalcico e carbonato ammonico. I signori Casthéloz e Bruére proposero l' aggiunta di saccarato di calcio, il Prof. Zecchini preferisce il caolino ed acido tartrico.

Per togliere l' eccesso della gessatura qualcheduno propose di aggiungere al vino del tartrato, altri del cloruro o nitrato di bario, sali che restando in soluzione produrrebbero effetti abbastanza nocivi per essere preferiti al solfato potassico.

Recentemente il signor Dreyfus (1) propose di togliere ai vini la gessatura eccedente il 2 $^0/_{00}$, aggiungendo date quantità di tartrato neutro di stronziana ed acido tartrico; e nei *Comptes Rendus de la Chambre syndicale des vins* del settembre 1890 sono riportate le esperienze eseguite dai signori Gayon e Blarez, dalle quali si rileva essere una operazione assai facile e speditiva il togliere la gessatura ai vini, che anzi col trattamento Dreyfus guadagnerebbero in brillantezza ed in proprietà organolettiche.

È stato in seguito a questa pubblicazione che il R. Ministero di Agricoltura incaricava questa Stazione Chimico-Agraria d' istituire delle esperienze per vedere il valore che si può dare al metodo Dreyfus.

Riferisco le ricerche da me eseguite sopra tre vini gessati siciliani allo scopo di vedere:

1°) In quanto tempo si può eliminare il solfato potassico e se totalmente.

2°) Se nel vino rimangono sali di stronzio.

3°) Se vengono modificati i rapporti ponderali dei principali costituenti del vino.

4°) Se sono modificati i caratteri organolettici dello stesso.

Ho cominciato dall' eseguire le analisi dei tre vini che chiamo *A, B, C* prima del trattamento; nel seguente schema sono consegnati i risultati ottenuti. I metodi seguiti per le varie determinazioni sono quelli stessi adottati dalle Stazioni Agrarie del Regno.

(1) Moniteur vinicole 1890, N. 66.

Composizione $^{0}/_{00}$.

Vino	Alcool	Est. secco	Ceneri	Bitartrato potassico	Solfato potassico	Acido tartrico libero	Tannino	Glucosio	Acidità totale in $C_4H_6O_6$	Intensità colorante
A	135, 2	34, 525	6, 630	0, 850	6, 237	1, 1955	0, 1963	3, 2760	3, 6862	rosso mattone
B	130, 5	29, 950	7, 641	tracce	7, 183	0, 6746	0, 2252	0, 7820	5, 1450	1, 45
C	120, 5	26, 120	7, 362	0, 192	6, 920	0, 7112	0, 0654	0, 1325	6, 5000	rosso mattono

Fu preso quindi un litro di ciascuno dei tre vini e, versatolo in recipiente di vetro della capacità di due litri, vi si aggiunse rispettivamente del tartrato di stronzio sottilmente polverizzato, contenente il 26,1969 di ossido di stronzio per cento, ed acido tartarico nelle proporzioni seguenti :

Vino	Tartrato di stronzio gr.	Ossido di stronzio contenuto nel stronzio gr.	Acido tartrico gr.
A	10, 3658	2, 7155	2, 4878
B	11, 9380	3, 1273	2, 8650
C	11, 5010	3, 0129	4, 5314 (1)

si lasciarono a digerire *A* e *B* per sedici giorni, *C* per tre, agitando spesso.

Trascorso il tempo stabilito si filtrarono, ottenendo in questo modo tre liquidi vinosi limpidi che chiamo *A'*, *B'*, *C'* e tre depositi *a*, *b*, *c*, in parte cristallini, rimasti sui filtri.

(1) L'acido tartrico adoperato pel vino *C* è nel rapporto accennato da Dreyfus, mentre pei vini *A*, *B* si adottò la modifica Gayon-Blarez.

Analizzati i liquidi vinosi si ebbero i risultati seguenti.

Composizione $^0/_{00}$.

Vino	Alcool	Est. secco	Ceneri	Bitartrato potassico	Solfato potassico	Acido tartrico libero	Tannino	Glucosio	Acidità totale in $C^4H^6O^6$	Intensità colorante	Ossido di stronzio contenuto nelle ceneri
A'	137,0	27,042	3,402	2,6440	2,8643	0,1124	0,1963	0,8400	6,7547	rosso mattone	0,2178
B'	129,6	24,742	3,000	3,2550	2,7448	0,2711	0,2252	0,7700	7,6209	1, 45	0,1480
C'	118,1	24,356	3,881	2,3520	3,2856	0,2641	0,0618	0,1328	9,9935	rosso mattone	0,2778

I depositi *a*, *b*, *c*, furono trattati sui filtri con acqua bollente per separare quelle sostanze in essa solubili, i liquidi furono concentrati in capsule tarate e portati a secco a 140^0; chiamo *a*'', *b*'', *c*'' questi residui solubili ed *a*', *b*', *c*' i residui insolubili in acqua bollente rimasti sui filtri, che furono anco essi disseccati a 140^0. Nel seguente specchietto è riportato il peso delle diverse porzioni.

Deposito insolubile in acqua bollente gr.			Deposito solubile in acqua bollente gr.		
a'	b'	c'	a''	b''	c''
4, 7659	6, 6050	4, 7755	9, 1650	9, 1392	7, 8525

Ciascun precipitato *a*', *b*', *c*', ben mescolato, si divise in tre porzioni, in una si fece l'analisi qualitativa che dimostrò contenere: *stronzio*, *calcio*, *acido tartrico* ed *acido solforico*; in altra si determinò per calcinazione l'anidride tartrica, corretta dalla perdita di peso del solfato ridotto. La terza porzione venne disgregata con nitro e carbonato sodico purissimo, trattata la massa fusa con acqua bollente e filtrata; nel filtrato si determinò l'anidride solforica allo stato di solfato baritico, mentre il residuo che restava sul filtro si sciolse in acido nitrico, si portò a secco a b. m. e

ripreso con alcool assoluto, nel liquido alcoolico, si determinò il calcio precipitandolo come ossalato e pesandolo allo stato di ossido, mentre la parte insolubile in alcool si sciolse in acqua e si determinò lo stronzio allo stato di solfato. Operando in questo modo si sono ottenuti i seguenti risultati riferiti al totale:

Deposito	SO_3	CaO	SrO	$C_4H_4O_5$	Totale
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
a′	1, 4046	0, 4780	1, 7490	1, 1277	4, 7593
b′	1, 8894	0, 6880	2, 4020	1, 6793	6, 6587
c′	1, 6589	0, 3014	2, 0650	0, 7104	4, 7357

Le porzioni *a''*, *b''*, *c''* calcinate fornirono le quantità seguenti di ceneri a'' = gr. 3,7890; b'' = gr. 3,7860; c'' = gr. 3,1439.

Lisciviate queste ceneri con acqua si filtrarono, nei liquidi si dosò l'alcalinità volumetricamente, i residui rimasti sui filtri furono sciolti in acido uitrico, portati a secco, ripresi con alcool assoluto e la parte insolubile, nitrato stronzico, fu determinata allo stato di ossido di stronzio.

Calcolando l'alcalinità delle ceneri in tartrato acido di potassio e l'ossido di stronzio in tartrato acido di stronzio si sono ottenute le seguenti cifre:

Deposito	$C_4H_5KO_6$	$Sr(C_4H_5O_6)_2$	Totale
	gr.	gr.	gr.
a''	6, 2982	2, 8180	9, 1162
b''	6, 8550	2, 1443	8, 9993
c''	5, 0281	2, 6944	7, 7225

Nel quadro seguente riassumo i risultati generali delle determinazioni:

Vini	Alcool	Estratto secco	Bitartrato potassico	Acido tartrico libero	Glicerio	Acidità totale in $C_4H_6O_6$	Tannino	Potere colorante	Ceneri	Solfato potassico	Solfato potassico calcolato in SO_3	Ossido di stronzio nello ceneri	Deposito insolubile in acqua bollente gr.				Deposito solubile in acqua bollente gr.			Totale di SO_3		Totale di SrO	
													SrO	SO_3	CaO	$C_4H_4O_5$	$KC_4H_5O_6$	Sr: espresso in Tartrato acido	SrO	Trovato	Impiegato	Trovato	Impiegato
ima del ttamento	135, 2	34, 525	0, 850	1, 1955	3, 276	3, 6862	0, 1963	rosso mattone	6, 630	6, 237	2, 8675												
opo il ttamento	137, 0	27, 042	2, 644	0, 1124	0, 840	6, 7547	0, 1960	\`	3, 402	2, 8643	1, 3167	0, 2178	1, 7490	1, 4046	0, 4780	1, 1277	6, 2982	2, 8180	0, 7541	2, 7213	2, 8675	2, 7209	2, 7155
ima del ttamento	130, 5	29, 950	tracce	0, 6746	0, 782	5, 1450	0, 2252	1, 45	7, 641	7, 183	3, 3025												
opo il ttamento	129, 6	24, 732	3, 255	0, 2711	0, 770	7, 6209	0, 2248	1, 45	3, 600	2, 7448	1, 2608	0, 1480	2, 4020	1, 8894	0, 6880	1, 6793	6, 8550	2, 1443	0, 5736	3, 1502	3, 3025	3, 1236	3, 1273
ima del ttamento	120, 5	26, 120	0, 192	0, 7112	0, 1325	6, 5000	0, 0654	rosso mattone	7, 362	6, 9200	3, 2045												
opo il ttamento	118 1	24, 356	2, 852	0, 2641	0, 1325	9, 9935	0, 3654	-	3, 881	3, 2858	1, 5107	0, 2778	2, 0650	1, 6589	0, 3014	0, 7104	5, 0281	2, 6944	0, 7208	3, 1696	3, 2045	3, 0636	3, 0129

Dando uno sguardo sulla composizione doi vini prima e dopo aggiunta di tartrato stronzico ed acido tartrico, r ilevasi che l'alcool è lievemonte diminuito nei vini *C*, *B* e di poco aumentato in *A*, quest'ultimo vino però ha perduto un po' in glucosio, questo fatto quindi fa una eccezione perchè si tratta di un vino che ha subìto ulteriori fermentazioni. L' estratto secco e le ceneri dopo il trattamento sono diminuite; l' acidità trovasi aumentata e così anco notevolmente il bitartrato potassico; il tannino e l' intensità colorante sono rimasti quali erano prima del trattamento.

In quanto al solfato potassico dopo il trattamento si trova diminuito, ma non tanto da lasciarci soddisfatti del metodo, considerando che in due vini l' azione del sale di stronzio fu continua per sedici giorni ed in modo che praticamente non potrebbe effettuarsi nelle botti; infatti il vino *A* da gr. 6,237 di solfato potassico che conteneva prima, dopo ne ha conservato gr. 2,8643 e così *B* da gr. 7,183 si è ridotto a gr. 2,7448 e *C* da gr. 6,92 si è ridotto a gr. 3,2858.

I caratteri organolettici sono modificati soltanto in quella parte che concerne il gusto; essi vini infatti si resero più scipiti o molli.

Riassumendo debbo conchiudere che il trattamento dei vini gessati con tartrato di stronziana, nelle condizioni da me sopra esposte, non è di utilità pratica. La poca solubilità del tartrato di stronzio è una prima difficoltà a superarsi. Per mie esperienze ho potuto constatare che esso a 15° si scioglie nel rapporto nel 2,1 per mille di acqua distillata; nell'acqua acidulata con acido tartrico ed alcoolizzata nelle proporzioni seguenti: acqua cc. 850; alcool cc. 150, acido tartrico gr. 10, il tartrato di stronziana vi si scioglie nel rapporto di 3,4 per mille di solvente.—Questo trattamento se non deteriora sensibilmente le qualità organolettiche del vino nemmeno vi toglie completamente il solfato potassico, anzi lo peggiora dal lato igienico perchè vi lascia una quantità tale di sali di stronzio da renderlo a dirittura più deleterio di quello iniziale (1).

(1) Della tossicità dei sali di stronzio se ne sono occupati: Gmelin, Ueber Wirknng des Barytes, Strontium etc. Tübingen 1826. Orfila, Cyon 1866. König-Jahrcsbericht und Fort. d. Medicin vol X, p. 210. Richet—vedi Lewin " Toxico,

Resta ora a spiegare il fatto da me riscontrato nell' analisi dei vini gessati dopo il trattamento con tartrato di stronziana; cioè la presenza simultanea nel liquido dopo tre e dopo sedici giorni, del tartrato acido di stronziana e del solfato potassico nei seguenti rapporti:

Vino *A*	tartrato acido di stronzio	gr. 0,8141
	solfato potassico	„ 2,8643
Vino *B*	tartrato acido di stronzio	„ 0,5532
	solfato potassico	„ 2,7448
Vino *C*	tartrato acido di stronzio	„ 1,0385
	solfato potassico	„ 3,2858

Questo fatto che mostra insufficiente il metodo del Dreyfus trova la sua ragione nella legge di Wenzel sul doppio scambio nelle diverse soluzioni saline tra gli acidi e le basi presenti.

Palermo. R. Stazione Chimico-Agraria.

Sul peso molecolare del nitrosoindolo;

nota di C. ZATTI e A. FERRATINI.

(*Giunta il 1 maggio 1891*).

L'anno scorso (1) abbiamo dimostrato che per azione dell'acido nitroso sull' indolo si può ottenere una nitrosoammina alla quale,

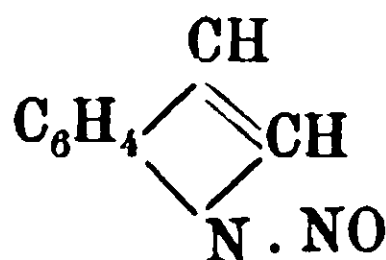
logie „ — dice che per i pesci la dose tossica minima dello Stronzio è il 2,2 per $^0/_{00}$.

I Blake crede che lo stronzio sia otto volte più velenoso del calcio e tre volte meno del bario.

Curci — Annali di chimica e farm. 1° sem. 1887, p. 353 dice che lo stronzio ha azione angli elementi nervosi e muscolari.

(1) Gazz. chim. **20**, p. 705.

secondo le analisi ed il suo comportamento chimico spetterebbe la formula più semplice :

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \\ | \\ N.NO \end{matrix}$$

Questo corpo ba però un punto di fusione così elevato, che quando lo si compari coi punti di fusione degli altri nitrosoindoli conosciuti apparisce assai probabile, che la sua formula debba essere raddoppiata.

Per decidere tale questione, non essendo il nitrosoindolo volatile senza decomposizione, era da cercare di determinare il peso molecolare in soluzione, servendosi di uno dei metodi del Raoult, che furono largamente studiati in questi ultimi anni. La scelta del solvente offre però nel nostro caso notevoli difficoltà.

Il nitrosoindolo è a freddo assai poco solubile nella maggior parte dei solventi e vi si scioglie a caldo quasi sempre con parziale decomposizione. Per queste ragioni non abbiamo potuto valerci del metodo, che si fonda sull' abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni e ci siamo rivolti a quello della tensione di vapore, o dell' innalzamento del punto di ebollizione, impiegando un liquido che sciogliesse il nitrosoindolo a caldo con la minore decomposizione possibile.

Dopo alcune prove abbiamo trovato che l'acetone è il solvente che meglio si presta a tale scopo, e le determinazioni, che riportiamo brevemente in questa nota, sono state eseguite in soluzione acetonica, seguendo il metodo proposto recentemente dal Beckmann (1).

Dobbiamo dire subito però, che anche operando in questo modo una parziale decomposione è inevitabile, ma i risultati che abbiamo ottenuto sono, come si vedrà, non per tanto attendibili e dimostrano, che realmente la formula del nitrosoindolo deve essere raddoppiata.

Prima di tutto abbiamo creduto necessario ripetere alcune delle determinazioni fatte dal Beckmann, non soltanto allo scopo di

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie IV, 532 e VI, 458.

imparare a conoscere il metodo da lui elaborato, ma anche per assicurarci che il nostro apparecchio funzionava in modo da dare numeri normali. È noto che l'esattezza delle determinazioni dipende da molte cause, che devono essere curate scrupolosamente. Delle diverse misure fatte in proposito ne riportiamo qui alcune, che si riferiscono alla naftalina ed all'acido benzoico in soluzione acetonica.

La costante, T = 16°,7, adoperata nel calcolo, è quella determinata dal Beckmann,

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$

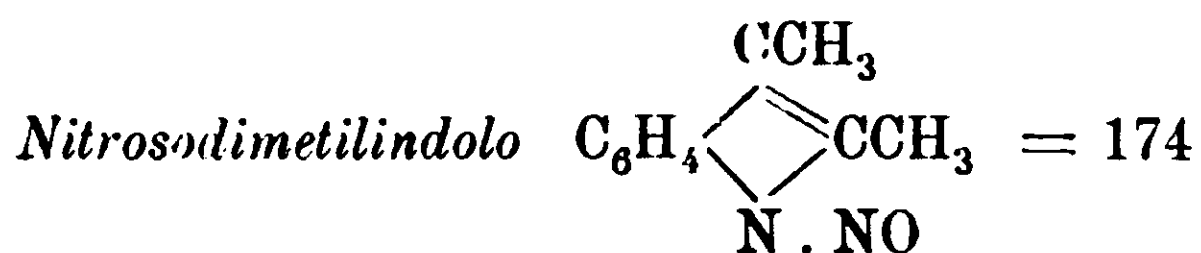
Peso del solvente	Peso della sostanza	Concentrazione	Innalzamento termometrico	Peso molecol. trovato
37,43 gr.	0,3308 gr.	0,883	0°,110	134

Acido benzoico $C_6H_5 . COOH = 122$

33,16	0,3530	1,064	0°,156	114
33,16	0,9814	2,960	0°,386	128

Ci parve inoltre necessario, prima di sottoporre alla prova il nitrosoindolo, di vedere a quali risultati conducesse la determinazione del peso molecolare di un nitrosoindolo di grandezza molecolare non dubbia, prendendo l'acetone come solvente. A tale scopo abbiamo scelto la nitrosoammina dell' α-β-dimetilindolo, descritta da E. Fischer, la quale è di facile preparazione e si può purificare senza difficoltà. Il nostro prodotto fondeva a 62-63°, il punto di fusione trovato dal Fischer è di 61-62° (1).

(1) L. Annalen 236, p. 126.

Le determinazioni dettero i seguenti risultati:

$$\textit{Nitrosodimetilindolo}\quad C_6H_4\begin{matrix}CCH_3\\ \diagup\diagdown \\ \diagdown\diagup \\ N.NO\end{matrix}CCH_3 = 174$$

Peso del solvente	Peso della sostanza	Concentrazione	Innalzamento termometrico	Peso molec. trovato
35,18 gr.	0,3002 gr.	0,853	0^0,090	158
35,18 gr.	0,5060 gr.	1,439	0^0,150	161

Il peso molecolare trovato è, come si vede, un po' inferiore a quello teoretico, ma la concordanza delle cifre è sufficiente per dimostrare, che l' α-β-dimetilnitrosoindolo si comporta in soluzione acetonica in modo normale. Le piccole differenze dipendono evidentemente da una parziale decomposizione, perchè il liquido durante l'ebollizione passa dal color giallo al color rosso.

Dopo queste ricerche preliminari ci parve che si potesse, senza tema di incorrere in errori, sperimentare in soluzione acetonica il comportamento del nitrosoindolo. Questo composto venne preparato colle norme che abbiamo già descritto l' anno scorso. Il rendimento, riferito all'indolo impiegato, fu questa volta migliore, avendo ottenuto il 60 per cento di nitrosoindolo greggio ed il 40 per cento di prodotto purissimo, che fonde a 171-172^0.

Quattro determinazioni eseguite a concentrazioni diverse, ma fatte sempre con nuove quantità di solvente e di prodotto, dettero i seguenti risultati:

Nitrosoindolo $C_8H_6N_2O = 146$ *oppure* $C_{16}H_{12}N_4O_2 = 292$

Peso del solvente	Peso della sostanza	Concentrazione	Innalzamento termometrico	Peso molecol. trovato
33,82 gr.	0,1160 gr.	0,343	0°,030	191
41,57 „	0,3300 „	0,794	0°,068	195
36,22 „	0,5160 „	1,424	0°,100	238
34,93 „	0,6902 „	1,970	0°,103	319

Ciò che a prima vista apparisce degno di maggior nota è il fatto che i numeri ottenuti sono sempre superiori al peso molecolare riferito alla formula semplice.

Le differenze in più, già rimarchevoli per deboli concentrazioni, aumentano notevolmente per concentrazioni medie; per concentrazioni poi, che si avvicinano al massimo di solubilità del composto nell'acetone, si hanno dati alquanto superiori a quelli calcolati per un nitrosoindolo di molecola doppia

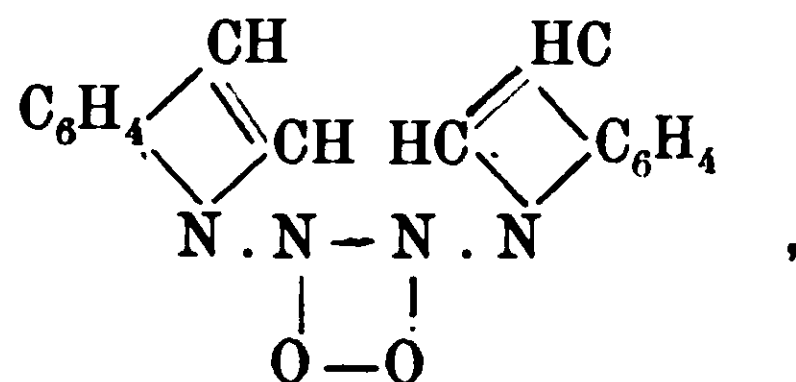
“ $C_{16}H_{12}N_4O_2$. „

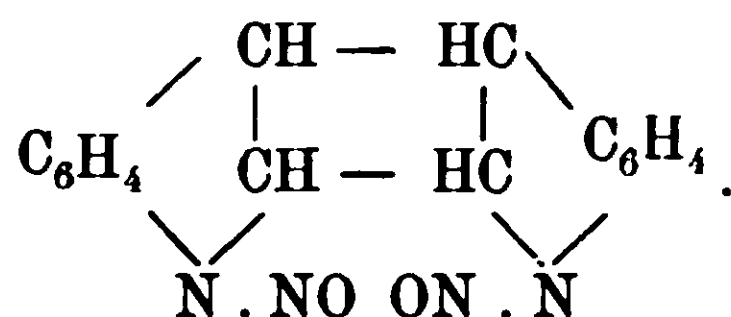
Rimane così confermato quanto in altra nota esponemmo intorno alla grandezza molecolare di questo composto, considerando le relazioni tra il suo punto di fusione e quello degli altri nitrosoindoli conosciuti.

Il colorarsi del liquido in rosso durante il riscaldamento ci convinse dell' opportunità di eseguire una sola determinazione per ciascuna delle soluzioni diversamente concentrate. La media dell'acetone perduto nelle singole operazioni fu inferiore ai tre decimi di grammo.

Per quanto riguarda la costituzione del nitrosoindolo, si può

supporre che la polimerizzazione avvenga, come abbiamo già accennato nell'altra nota, per l'intervento del nitrosile:

```
             CH          HC
     C6H4 /  \\ CH   HC //  \ C6H4
          \  /           \  /
           N . N  —  N . N        ,
               |     |
               O  —  O
```

ma forse è anche possibile che si tratti d' un nitrosoderivato del diindolo, ed in questo caso al composto in parola spetterebbe la formula seguente:

```
          / CH  —  HC \
         /  |       |  \
     C6H4   CH  —  HC   C6H4 .
         \  /       \  /
          N . NO  ON . N
```

Per ultimo ci sembrò necessario sperimentare l'azione dell'acido nitrico sul nitrosoindolo, per vedere se esso desse origine a quella materia rossa, che si forma tanto facilmente trattando la soluzione acquosa d' indolo con qualche goccia di acido nitrico fumante.

Il nitrosoindolo, tanto per trattamento a temperatura ordinaria con acido nitrico comune, come per aggiunta di poco acido nitrico fumante alla sua soluzione in acido nitrico ordinario, raffreddato a 0^0, si scioglie, colorando il liquido in rosso intenso. Versando tutto nell'acqua, si separa una sostanza fioccosa, colorata intensamente in rosso sangue, che lavata e seccata nel vuoto, dà una polvere amorfa dello stesso colore.

Questo prodotto ricorda per il suo aspetto il cosidetto nitrato di nitrosoindolo del Nencki (1), che noi del resto non abbiamo potuto ottenere fin' ora, con tutte le proprietà descritte da questo autore. La materia rossa, preparata da noi, non dà la reazione del Liebermann ed è probabilmente un prodotto di decomposizione del nitrosoindolo, analogo alle sostanze rosse, che si formano as-

(1) Berl. Ber. 8, pag. 722.

sieme al nitrosoindolo e che si ottengono, anche direttamente, per azione dell' acido nitrico fumante sulla soluzione acquosa dell' indolo.

L'importanza di questi prodotti rossi sta nel solo fatto, che possono servire a riconoscere la presenza dell' indolo nei liquidi acquosi.

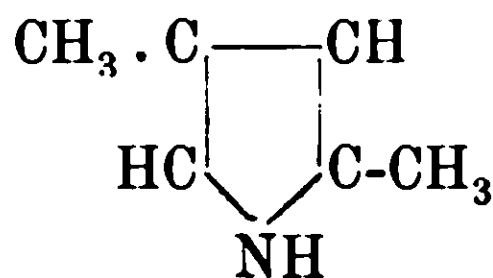
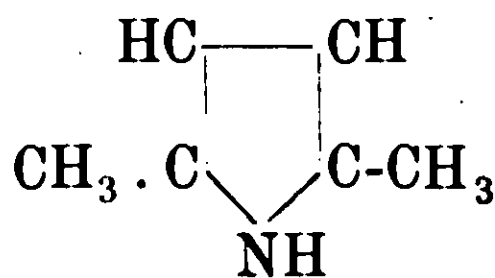
Bologna. Laboratorio di chimica generale, Aprile 1891.

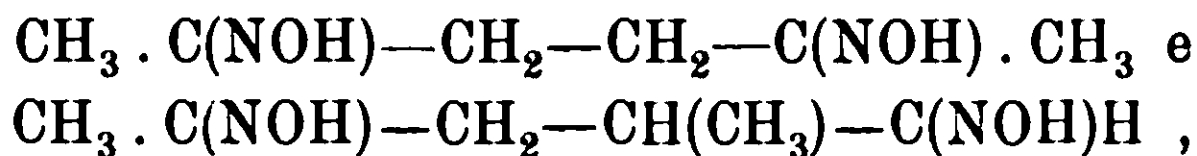
Sopra un nuovo metodo per determinare la costituzione degli omologhi del pirrolo; nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 1 maggio 1891*).

Le ricerche fatte recentemente da Ciamician e me intorno al modo di agire dell'idrossilammina sui pirroli (1), hanno dimostrato che queste sostanze si trasformano nelle ossime dei γ-dichetoni corrispondenti, di quei composti cioè, dai quali i pirroli possono essere ottenuti per azione dell'ammoniaca.

Questa reazione offre perciò un mezzo onde distinguere facilmente e per caratterizzare in modo non dubbio i pirroli superiori, massime nei casi di isomeria, perchè i diversi isomeri danno necessariamente luogo alla formazione di prodotti assai differenti. Così ad esempio i due dimetilpirroli, dei quali si conosce la costituzione, ciè l'$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo e l'$\alpha\beta'$-dimetilpirrolo

```
    HC——CH                 CH3 . C——CH
    |    |                      |    |
CH3 . C\  /C-CH3             HC\  /C-CH3
        NH                       NH
```

danno le diossime della seguente costituzione:

$$CH_3 . C(NOH)—CH_2—CH_2—C(NOH) . CH_3 \text{ e}$$
$$CH_3 . C(NOH)—CH_2—CH(CH_3)—C(NOH)H ,$$

(1) Gazz. Chim. XXI, 231.

vale a dire l'*acetonilacetondiossima* e la *diossima dell'aldeide α-metillevulinica*, che si distinguono l'una dall'altra già per la grande differenza dei loro punti di fusione e poi per tutte le altre loro proprietà. È noto invece che i punti di ebollizione dei pirroli isomeri sono per lo più poco diversi l'uno dall'altro, e che anche i loro derivati immediati presentano di consueto piccole differenze nelle proprietà fisiche e chimiche.

Per impiegare la metamorfosi ossimica dei pirroli nella ricerca della posizione dei radicali alcoolici in essi contenuti, era inoltre necessario trovare un mezzo, che permettesse di conoscere la natura delle diossime, onde dedurre dalla costituzione di queste, quella del pirrolo trasformato. A tale scopo sarebbe stato sufficiente ottenere dalle ossime i corrispondenti composti chetonici od aldeidici, ma finora non è stato possibile eseguire tale trasformazione. Io ho trovato però, che in molti casi le γ-diossime danno per ebollizione con potassa gli acidi bibasici o gli acidi chetonici corrispondenti ed in questo modo sono riuscito a trovare una facile soluzione del problema.

È noto, che le aldossime in determinate condizioni, come ad esempio per azione dell'acido cloridrico, dell'acido acetico od anidride acetica etc., possono essere trasformate in nitrili; io invece per azione diretta di un alcali concentrato sulle aldossime potei ottenere il prodotto di ulteriore trasformazione del nitrile, cioè l'acido corrispondente. Bollendo la benzaldossima ordinaria con soluzione di potassa al 30 per cento ottenni con facilità, ed in quantità quasi teoretica, l'acido benzoico, e questo evidentemente per la intermedia formazione del cianuro di fenile. Inoltre sottoponendo al medesimo trattamento le chetossime potei convincermi, che la ossima dell'acetone e quella dell'acetofenone si trasformano nei relativi chetoni. È da notarsi però, che mentre la prima subisce tale trasformazione completamente ed in poco tempo, la seconda dà solo parzialmente e dopo lunga ebollizione coll'alcali l'acetofenone.

Azione della potassa sulla succindialdossima.

Una parte di succindialdossima, ottenuta per azione dell'idrossilammina sul pirrolo, venne bollita a ricadere con venti parti in

peso d' una soluzione di potassa caustica al 30 per cento; dopo pochi minuti di ebollizione si avverte un abbondante sviluppo di ammoniaca, ed il liquido, man mano che la reazione procede, va colorandosi fino ad assumere una tinta rossastra. Terminata la reazione, il che avviene dopo tre ore circa di ebollizione, si satura il liquido alcalino con una corrente di anidride carbonica e si estrae quindi con etere, per togliere quella parte di ossima che si sottrae alla reazione.

Per ottenere l' acido succinico formatosi, non si può impiegare l'agitazione del liquido acquoso con etere, in causa della poca solubilità dell' acido in questo solvente, e non è neppure conveniente precipitarlo con l' acetato di piombo, perchè il sale piombico non è abbastanza insolubile. Il mezzo migliore è di estrarre l' acido libero con etere dalla massa secca, operando nel modo seguente. Dopo avere determinata esattamente la quantità di potassa, contenuta nel liquido alcalino, aggiunsi il volume richiesto di acido solforico titolato ed evaporai a secchezza prima a b. m. e poi nel vuoto sull'acido solforico. Il residuo polverizzato venne bollito con etere esente di alcool; per svaporamento del solvente si ottiene un residuo cristallino, ma fortemente colorato, che si purifica facendolo cristallizzare dall' acqua bollente e scolorando la soluzione con nero animale. In questo modo ottenni cristalli quasi incolori, che fondevano esattamente a 180° come l' acido succinico.

Il sale ammonico dell' acido da me ottenuto dette le reazioni caratteristiche dell'acido succinico, coll'acetato di piombo, col cloruro ferrico, col cloruro di bario, e l' analisi del sale argentico, ottenuto sotto forma di precipitato bianco trattando il sale ammonico con una soluzione di nitrato d' argento, dette pure risultati corrispondenti a quelli richiesti dal succinato d'argento.

Gr. 0,2432 di sostanza dettero gr. 0,1584 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_4O_4Ag_2$
Ag	65,13	65,06

La quantità di acido succinico, che si ottiene in questo modo, corrisponde al 70 per cento dell'ossima adoperata.

Azione della potassa caustica sulla ossima dell' aldeide α-metillevulinica.

Riscaldando nelle proporzioni sopraindicate l' ossima α-metillevulinica, ottenuta dall' αβ'-dimetilpirrolo, con la potassa, si svolge abbondantemente ammoniaca e dopo due ore e mezza di ebollizione la reazione può ritenersi terminata. Il liquido alcalino venne neutralizzato con anidride carbonica , e poi saturato con carbonato potassico, per diminuire la solubilità nell'acqua dell' ossima rimasta inalterata , e questa tolta mediante ripetuti trattamenti con etere.

Per estrarre l'acido formatosi, determinai la quantità di potassa contenuta nel liquido alcalino , dopo averlo scolorato con nero animale, vi aggiunsi quindi il volume corrispondente di acido solforico titolato ed evaporai a b. m.. Il residuo , che non diviene completamente secco, neppure stando nel vuoto sull'acido solforico, per la presenza di una sostanza sciropposa di reazione acida che aderisce ai cristalli di solfato di potassa, lo feci bollire con etere esente di alcool, disseccai la soluzione eterea con cloruro di calcio fuso e per evaporazione dell' etere ottenni un liquido denso, colorato in giallo carico, che distilla a pressione ordinaria a 145-150^0 con parziale decomposizione.

Il distillato è senza colore, ma a contatto dell'aria assume una tinta gialla. Esso si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini, dando sali non cristallizzabili, i quali mantengono anche dopo prolungato riposo nel vuoto , l' aspetto di materie sciroppose o gommose. La soluzione del sale ammonico di quest' acido dà con nitrato d'argento un precipitato gialliccio, che rapidamente a freddo si decompone con deposito di argento metallico.

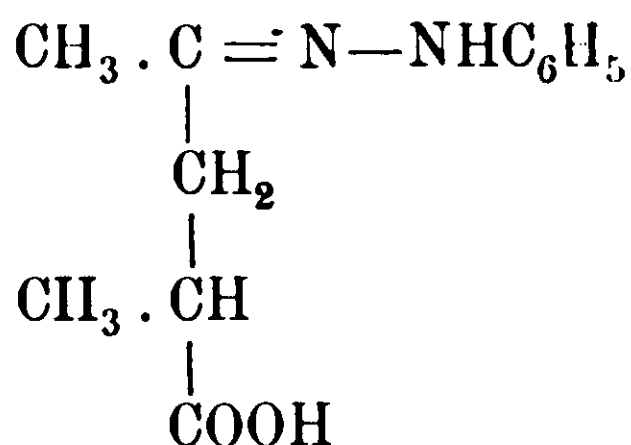
Confrontando il punto di ebollizione dell' acido da me ottenuto, i caratteri dei suoi sali alcalini e del suo sale argentico con quelli dell'acido β-acetoisobutirrico, preparato da Bischoff (1), per azione dell'acido cloridrico sull'etere etilico dell'acido β-metilacetilsuccinico, si osserva una concordanza sufficiente a rendere probabile l' identità dei due composti. Non ho analizzato l' acido libero , perchè

(1) Liebig's Annalen **200**, 319.

anche Bischoff non l' ha potuto ottenere allo stato di perfetta purezza, almeno non ebbe all'analisi numeri sufficientemente esatti. Per questa ragione e perchè inoltre non possedevo quantità sufficiente di materia per purificare completamente l'acido da me ottenuto od il suo etere etilico, preparai gli idrazoni di questi due composti, i quali non sono stati finora descritti e, come è naturale, si prestano molto bene a caratterizzare le due sostanze.

La soluzione acquosa dell'acido libero, trattata con fenilidrazina, disciolta in acido acetico non molto concentrato, si fa lattiginosa; riscaldando leggermente il liquido e quindi lasciando raffreddare, si separa un precipitato fioccoso, colorato in giallo pallido. Il composto idrazinico, così ottenuto, si purifica con ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito bollente dal quale per raffreddamento si deposita in squamette splendenti, leggermente colorate in giallo, che fondono a 122°, con svolgimento gassoso, in un liquido giallognolo.

Il prodotto puro, disseccato nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante, dette all' analisi numeri, che corrisposero a quelli richiesti dalla formula:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = N-NHC_6H_5 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ CH_3 . CH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; COOH \end{array}$$

I. gr. 0,1582 di sostanza dettero gr. 0,3816 di CO_2 e gr. 0,1102 di H_2O.

II. gr. 0,1808 di sostanza svolsero 19,2 cc. d'azoto, misurati a 10°,4 ed a 770,5 mm..

In 100 parti:

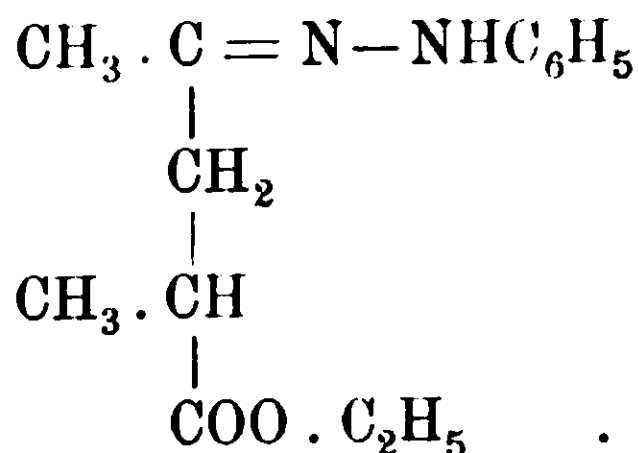
	trovato		
	I.	II.	calcolato per $C_{12}H_{16}N_2O_2$
C	65,78	—	65,45
H	7,73	—	7,27
N	—	13,01	12,72

L'idrazone dell'acido α-metillevulinico è solubile nell' acido ace-

tico concentrato, nel alcool, nell' etere, nel benzolo, nell' etere acetico, poco solubile a freddo nell' alcool diluito, insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico. Nei carbonati alcalini si scioglie con effervescenza e da queste soluzioni, per aggiunta di un acido diluito, precipitata nuovamente. Esso è alterabilissimo, e per azione della luce e dell'aria si trasforma in una sostanza liquida densa fortemente colorata in rosso bruno.

Ho preparato l' *etere etilico dell' acido α-metillevulinico*, facendo passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione fortemente raffreddata dell' acido nell' alcool assoluto. Si distilla quindi l' alcool, si riprende il residuo con carbonato sodico e si estrae con etere, per evaporazione si ha un residuo liquido d' un odore aggradevole di frutta.

Riscaldando leggermente la soluzione dell' etere, così ottenuto, in pochissimo acido acetico, con acetato di fenilidrazina, si ottiene, diluendo con acqua, dopo qualche tempo uu precipitato giallo chiaro. Facendolo cristallizzare ripetutamente dall'alcool diluito si separa in squamette splendenti, colorate in giallo pallido, che fondono costantemente a 105^0. Questo idrazone è solubile nell'alcool, nell'etere, nell'etere acetico, nell'acido acetico, poco solubile a freddo nell' alcool diluito, insolubile nell' acqua e nei carbonati alcalini; anche questo corpo all'azione della luce e dell'aria subisce una alterazione come l'idrazone dell'acido libero.

L' analisi dette numeri, che corrispondono a quelli calcolati per la formula:

I. gr. 0,1660 di sostanza diedero gr. 0,4140 di CO_2 e gr. 0,1274 di H_2O.

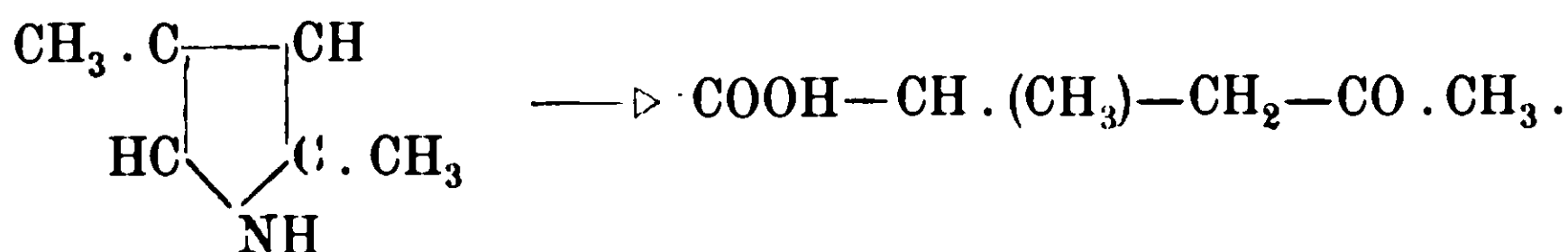
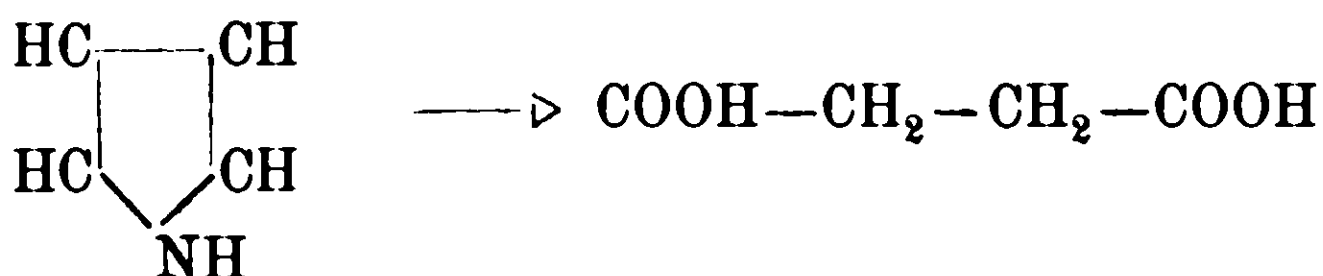
II. 0,1501 di sostanza svolsero 14,6 cc. di azoto, misurato a $12^0,7$ e 751,4 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{20}N_2O_2$
	I.	II.	
C	68,00	—	67,70
H	8,52	—	8,06
N	—	11,46	11,29

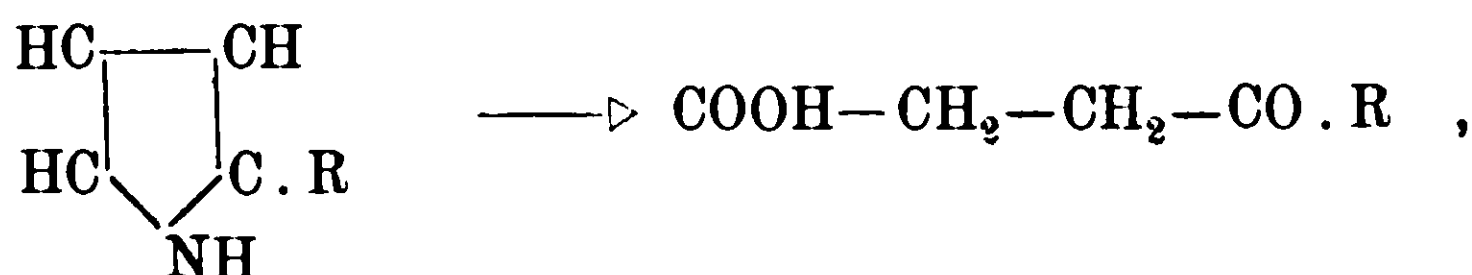
Il pirrolo e l' αβ'-dimetilpirrolo possono dunque essere trasformati, per mezzo dei composti ossimici, ai quali danno origine, rispettivamente in acido succinico ed α-metillevulinico:

$$\begin{array}{l} HC - CH \\ HC \quad CH \\ \quad NH \end{array} \longrightarrow COOH-CH_2-CH_2-COOH$$

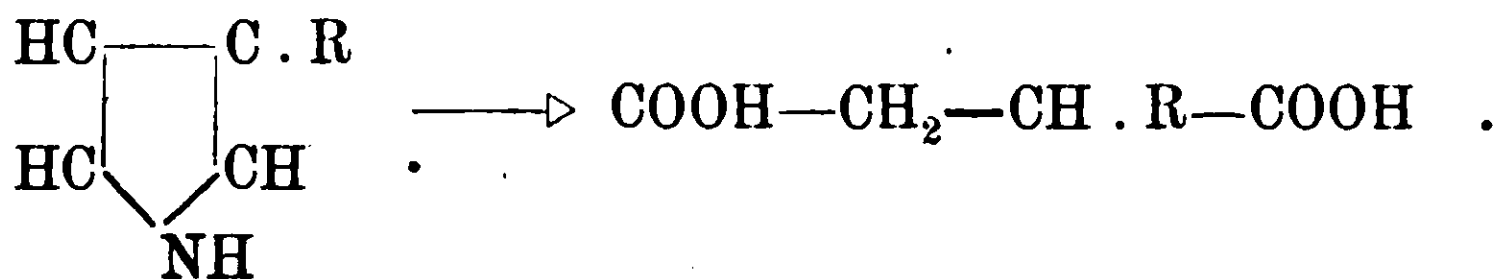
$$\begin{array}{l} CH_3 . C - CH \\ HC \quad C . CH_3 \\ \quad NH \end{array} \longrightarrow COOH-CH.(CH_3)-CH_2-CO.CH_3 .$$

L' interessante modo di comportarsi di queste ossime rispetto agli alcali merita di essere studiato estesamente poichè offre, come dissi, un mezzo onde potere stabilire con sicurezza la posizione dei radicali alcoolici, che nel pirrolo sostituiscono gli idrogeni metinici.

Io mi riservo perciò di studiare in proposito segnatamente gli omologhi del pirrolo contenuti nell' olio animale e gli etilpirroli preparati con differenti metodi di sintesi.

Da quanto ho esposto è evidente, che i pirroli monosostituiti, che contengono il radicale alcoolico in posizione " α " devono dare origine ad acidi chetonici della seguente forma:

$$\begin{array}{l} HC - CH \\ HC \quad C . R \\ \quad NH \end{array} \longrightarrow COOH-CH_2-CH_2-CO.R \quad ,$$

mentre quelli nei quali il radicale alcoolico occupa una delle posizioni " β „ condurranno ad acidi succinici monosostituiti:

```
HC——C.R
|    |
HC   CH
  \ /
  NH
```

$$\longrightarrow COOH{-}CH_2{-}CH\,.\,R{-}COOH\ .$$

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; aprile 1891.

Ricerche sull'eulite;

nota di ANGELO ANGELI.

(Giunta il 1 maggio 1891).

Per azione dell'acido nitrico sull' acido citraconico Baup (1) nel 1851 ottenne due prodotti l'*eulite* $C_6H_6N_4O_7$ e la *dislite* $C_8H_6N_4O_6$; queste sostanze sono state studiate più tardi da Basset (2), il quale però non venne a conclusione alcuna sopra la loro costituzione. Ultimamente Ciamician e Zatti (3) confermarono la formola e la grandezza molecolare assegnata da Baup all' eulite. Però nè a Ciamician e Zatti nè a me è riuscito, malgrado sieno state scrupolosamente seguite le norme date da Baup, di ottenere il secondo prodotto della reazione, la dislite.

Lo studio dell'eulite, oltre che dalla piccola quantità di prodotto di cui si può disporre, essendo minimo il rendimento, è reso particolarmente difficile dalla stabilità straordinaria che questa sostanza presenta alla maggior parte degli agenti chimici. Si discioglie nell' acido solforico concentrato, e la soluzione anche portata a temperatura elevata, per raffreddamento depone la sostanza inalterata in bellissimi aghi. Soltanto quando venga riscaldata con acido solforico per alcune ore sopra 100°, essa viene in gran parte

(1) Jahresberichte für Chemie **1851**, 406.
(2) „ „ „ **1872**, 526.
(3) Gazzetta Chimica XIX, 263.

decomposta e trasformata in piccolissime quantità di un olio dotato d'un odore che ricorda quello di alcuni acidi grassi.

Riscaldata a ricadere con acido cloridrico concentrato, l' eulite rimane totalmente indecomposta ; riscaldata però a 150^0, in tubo chiuso ed estraendo con etere , si ottiene piccola quantità di un olio denso, clorurato; l'acido cloridrico contiene quantità notevoli di cloruro ammonico. Si nota inoltre un leggero odore di acido prussico. Riscaldata a 150^0 con anidride acetica rimane del pari inalterata. Per dare un'idea della stabilità di questa sostanza basta accennare al fatto che essa resiste lungamente anche all' azione di un miscuglio di acido cloridrico e clorato potassico.

Ossidando l' eulite con permanganato si ottiene un liquido, che ha forte odore di acido acetico.

Gli alcali invece la decompongono con maggior facilità e la trasformano in un liquido giallo bruno solubile negli alcali; nella soluzione si trova nitrito alcalino. La sostanza gialla però che in tal modo si forma non si combina nè con l'idrossilammina nè con la fenilidrazina; agitando la soluzione alcalina con cloruro di benzoile si formano traccie appena di un prodotto amorfo, da cui non ho potuto ricavare nulla di definito.

Bollendo però il liquido alcalino con jodio, oppure bollendo dapprima l'eulite con acido jodidrico e poi soprasaturando con potassa, ho notato che si formano notevoli quantità di jodoformio.

L'odore di acido acetico, che si nota quando si tratti l'eulite con permanganato, e la formazione di jodoformio, dimostrano come nella molecola di questa sostanza sia contenuto almeno un gruppo metilico. Non è probabile che dalla quantità di jodoformio si possa riuscire a dosare il numero dei metili.

Il fatto poi di essere l'eulite incapace di reagire con l'anidride acetica e col cloruro di benzoile esclude la presenza di gruppi isonitrosi, come pure la sua indifferenza rispetto alla fenilidrazina ed idrossilammina rende poco probabile la presenza di gruppi carbonilici. Invece la formazione di nitrito, quando venga trattata con alcali, dimostra come una parte dell'azoto sia contenuto sotto forma di etere dell'acido nitroso.

Siccome però nessuna di queste reazioni permette conclusioni intorno alla costituzione in questa sostanza , ho dovuto tentare qualche altro mezzo per arrivare a risultati migliori.

Ho trovato infatti che l'eulite riscaldata con bisolfato di potassio viene quasi totalmente decomposta e che come prodotto principale si ottiene una sostanza di natura chetonica. È bene però di operare sopra piccole quantità di sostanza per volta altrimenti la reazione può diventare talmente violenta da causare pericolose esplosioni.

Grammi 0,3 circa, di eulite vengono mescolati con 3 o 4 grammi di bisolfato potassico e riscaldati in stortine in un bagno di lega. Onde moderare la reazione è bene di aggiungere un po' di pomice granulata. Appena il miscuglio incomincia a fondere si svolgono vaposi rossi in grande copia. La massa fusa si mette in viva ebollizione e distilla un olio giallo; dopo qualche minuto la reazione è compiuta. Quasi sempre assieme all' olio passa anche una piccola quantità di eulite inalterata. Non si può purificare il prodotto per distillazione in corrente di vapore, perchè questo trasposta anche l'eulite. Ho aggiunto perciò al prodotto acido acetico al 50 $^0/_0$, in cui l'eulite è poco solubile, ed ho trattato la soluzione ottenuta con fenilidrazina. Stropicciando con bacchetta le pareti del vaso si produce tosto un precipitato giallo, che per aggiunta di qualche goccia d' acqua aumenta notevolmente; dopo qualche tempo tutto si è trasformato in una massa cristallina. Il prodotto si lava con molt' acqua e si cristallizza dall' alcool bollente. Allo scopo di purificarlo maggiormente venne in fine sciolto in etere acetico e precipitato con etere petrolico. Si ottengono in tal modo belle squame giallo-ranciate splendenti, che fondono a 110-111^0 in un liquido rosso bruno, il quale, elevando la temperatura si mette in viva ebollizione.

All'analisi si ebbero numeri conducono alla formola

$$C_{18}H_{18}N_6O_4$$

I. gr. 0,1529 di sostanza diedero gr. 0,3188 di CO_2 e gr. 0,0704 di H_2O.

II. gr. 0,1292 diedero cc. 23,2 di N; t = 7^0,6; h = 768,3.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	56,86	—	56,54
H	5,11	—	4,71
N	—	22,26	22,00

Questo composto si può perciò considerare come il diidrazone di un dichetone:

$$C_6H_6N_2O_6 \quad ,$$

che contiene ancora i sei atomi di carbonio ed i sei atomi d'idrogeno dell'eulite.

Il composto chetonico non si combina con l'ortofenilendiammina e perciò è improbabile che contenga i due carbonili vicini. Da tentativi fatti pare che non addizioni bromo.

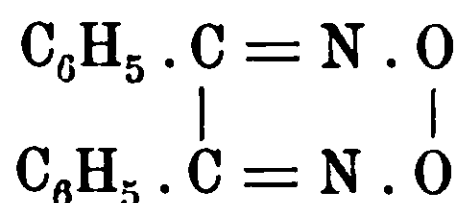
È rimarchevole il fatto che l'eulite, la quale contiene sei atomi di carbonio, si formi dall'acido citraconico, che ne contiene soltanto cinque. Tenendo conto però delle ricerche del Franchimont sull'azione dell'acido nitrico sopra alcuni acidi bicarbossilici, ritengo di non andar molto lontano dal vero ammettendo, che per azione dell'acido nitrico sull'acido citraconico, questo perda dapprima i due carbossili e che i due resti si riuniscano fra loro:

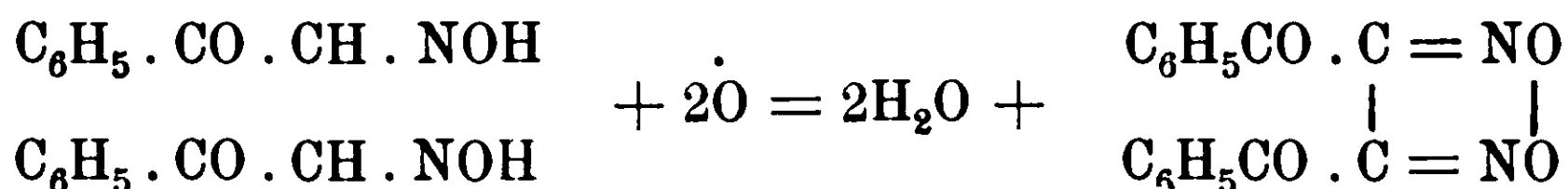
$$\begin{array}{ll|ccc|l} & & CH_3 & \quad & CH_3 & \\ & & | & & | & \\ HCO_2 & & C & & C & CO_2H \\ & & \| & & \| & \\ HCO_2 & & CH & & CH & CO_2H \end{array}$$

Come vengano riuniti i due residui e dove si fissino gli atomi di azoto, resta ancora a stabilirsi.

Che l'acido nitrico, il perossido d'azoto e l'anidride nitrosa possano operare simili condensazioni è un fatto ormai largamente confermato.

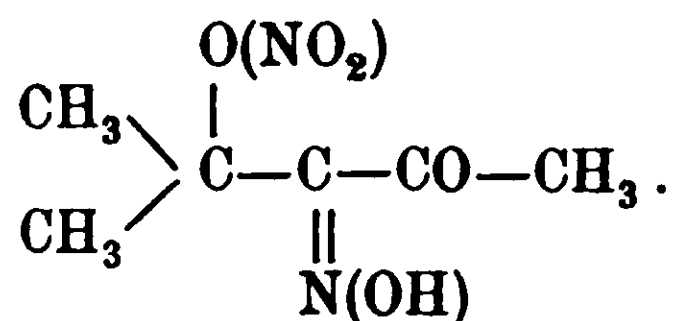
Così per azione del perossido d'azoto sulla benzaldossima, Beckmann (1) ottenne il difenilgliossimperossido:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . O \\ \qquad\quad | \qquad\;\; | \\ C_6H_5 . C = N . O \end{array}$$

e per azione dell'acido nitrico concentrato sul nitrosoacetofenone Hollemann (2) ebbe il dibenzoilgliossimperossido:

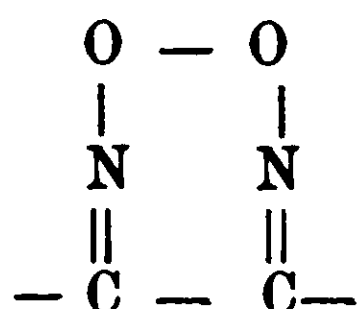
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . NOH \\ C_6H_5 . CO . CH . NOH \end{array} + 2O = 2H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5CO . C = NO \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\; | \\ C_6H_5CO . C = NO \end{array}$$

(1) Berl. Berichte XXII, 1588

(2) Berl. Berichte XXI, 2837.

Basti inoltre accennare al fatto che Sandmeyer (1), per azione dell' anidride nitrosa sull'acetone, ottenne il nitrato di isonitrosodiacetone:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad O(NO_2) \\ CH_3\diagdown \quad | \\ \qquad\;\; C-C-CO-CH_3 . \\ CH_3\diagup \qquad \| \\ \qquad\qquad N(OH) \end{array}$$

Anche in questo caso da un composto contenente tre atomi di carbonio si passa ad un composto che ne contiene sei.

Non è improbabile che l' eulite derivi da uno di quei composti, che Wallach (2) chiama *nitrositi*. Si deve però ammettere che in questo caso due gruppi isonitrosi, per l'azione ossidante dell'acido nitrico, sieno trasformati nel gruppo:

$$\begin{array}{ccc} O & - & O \\ | & & | \\ N & & N \\ \| & & \| \\ -C & - & C- \end{array}$$

caratteristico dei perossidi (3).

Ad ogni modo comunico con la maggior riserva queste vedute, le quali aspettano la conferma di ulteriori ricerche che sono già in corso.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, aprile 1891.

Sopra l'azione dell'acido nitrico sull'acetonilacetone;

nota di ANGELO ANGELI.

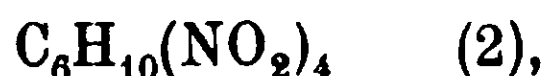
(Giunta il 1 maggio 1891).

Partendd dal concetto, che la catena di atomi di carbonio dell' eulite provenga, nel modo indicato nella nota precedente, da

(1) „ „ XX, 639.
(2) Liebig's Annalen **241**, 288.
(3) Berl. Berichete XXIII, 3490.

due molecole di acido citraconico, ho intrapreso lo studio dell'azione dell' acido nitrico concentrato sopra alcuni derivati della serie grassa, che contengono la catena normale di sei atomi di carbonio, in modo da poter forse per questa via arrivare a derivati che presentino qualche analogia con l'eulite.

Già nel 1869 (1) Henry, per azione del perossido d' azoto sul diallile, ottenne un prodotto cui assegna la formula:

$$C_6H_{10}(NO_2)_4 \quad (2),$$

ed ora sono occupato a studiare il comportamento di questo idrocarburo rispetto agli acidi nitrico e nitroso.

Ho pure studiato l'azione dell'acido nitrico sull'acetonilacetone

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \quad ,$$

che venne preparato secondo le indicazioni di Knorr dall' etere diacetilsuccinico.

Grammi 1 di acetonilacetone vennero mescolati a 5 grammi di acido nitrico della densità = 1,45 (a 15°). Riscaldando leggermente incomincia tosto una reazione vivissima e si svolgono copiosamente vapori rossi. Dopo qualche minuto la reazione è cessata e per raffreddamento, dal liquido colorato in giallo, si separa un olio, che non tarda a rapprendersi in grandi cristalli. Si raccolgono sopra imbuto alla pompa ed infine si lavano con molt'acqua.

Il liquido acido separa, per riposo, un' ulteriore quantità della stessa sostanza. Il prodotto in tal modo ottenuto, venne seccato perfettamente nel vuoto e cristallizzato dal benzolo bollente. Si ottengono in tal modo magnifici cristalli senza colore, che fondono a 128-129°.

Per ulteriore riscaldamento la sostanza ingiallisce e svolge bollicine gassose decomponendosi completamente.

(1) Ber. Berichte II, 279.

(2) A mio avviso non è improbabile che a questa sostanza spetti una costituzione differente da quella assegnatale dal suo scopritore, e paragonabile forse a quella dell'amileuenitrosato, studiato recentemente da Wallach (Liebig's Annalen **241**, 288; **248**, 161; **262**, 324).

All' analisi si ebbero numeri, che conducono alla formola più semplice :

$$C_6H_4N_2O_3$$

I. gr. 0,2319 di sostanza diedero gr. 0,4045 di CO_2 e gr. 0,0615 di H_2O.

II. gr. 0,2126 di sostanza diedero cc. 32,2 di N a 11° e 760.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	47,57	—	47,37
H	2,94	—	2,63
N	—	18,28	18,42

Questa sostanza è molto solubile nel benzolo, acetone ed etere acetico; poco solubile nell'etere, quasi insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico. È insolubile nei carbonati alcalini e negli alcali si discioglie colorandosi in giallo. Riscaldata con fenolo ed acido solforico dà una leggera colorazione rosso bruna, che scompare per aggiunta di soda. Lasciando cadere qualche frammento sopra la lamina di platino riscaldata, deflagra vivamente lasciando un residuo carbonoso.

Il nuovo composto reagisce facilmente con la fenilidrazina. Trattando a caldo la sua soluzione acetica con acetato di fenilidrazina si ottiene un abbondante precipitato giallo, che fu lavato e seccato nel vuoto. Venne purificato disciogliendolo nell' acetone bollente e precipitando con etere petrolico. Il composto, ripetutamente purificato, si presenta in minutissimi aghi giallognoli. Il rendimento è sempre molto esiguo. Fonde, non nettamente, verso 161°, con decomposizione.

All' analisi diede numeri, che conducono alla formola :

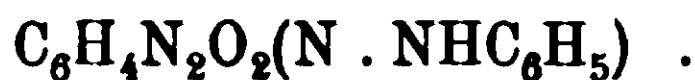
$$C_{12}H_{10}N_4O_2$$

Gr. 0,1054 di sostanza diedero cc. 20,6 di N a 13°,2 e 755.

In 100 parti :

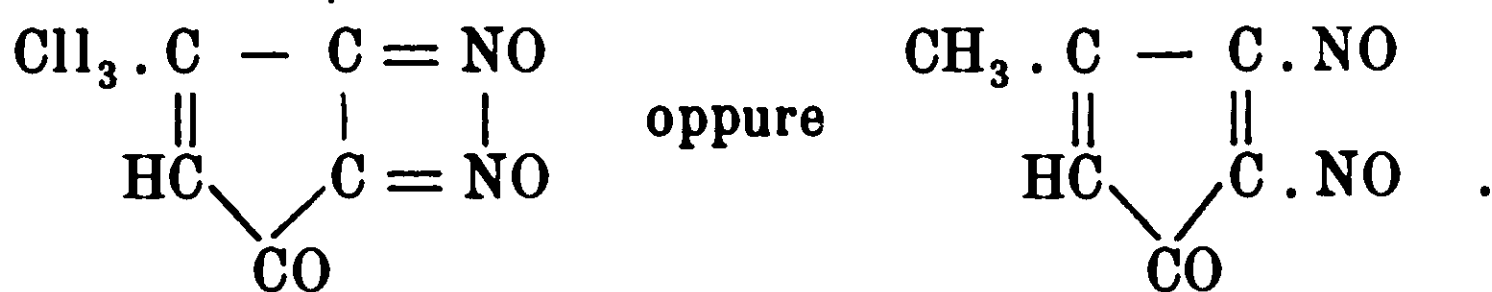
	trovato	calcolato
N	23,25	23,14

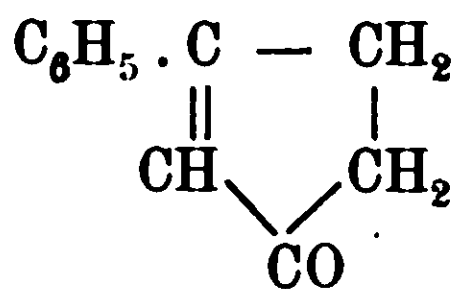
Si tratta perciò di un monoidrazone della sostanza primitiva :

$$C_6H_4N_2O_2(N\,.\,NHC_6H_5)\ .$$

Questo fatto condurrebbe ad ammettere la presenza di un gruppo carbonilico nella sostanza $C_6H_4N_2O_3$ ottenuta per azione dell' acido nitrico sull'acetonilacetone.

In causa della piccola quantità di prodotto, di cui poteva disporre, non ho potuto ancora determinarne il peso molecolare, nè sottoporlo ad altre reazioni, che mi potessero condurre a chiarire la costituzione di questo interessante composto.

Per quanto riguarda la costituzione sarebbero dapprima da sottoporsi ad esame le formolo :

$$\begin{array}{ccc} CH_3\,.\,C & - & C = NO \\ \| & & | \\ HC & & C = NO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ccc} CH_3\,.\,C & - & C\,.\,NO \\ \| & & \| \\ HC & & C\,.\,NO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{array}\ .$$

Secondo questo modo di vedere, la sostanza in parola sarebbe un derivato del metilchetopentene, di costituzione analoga a quella che Paal attribuisce al deidroacetofenonacetone (1).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,C & - & CH_2 \\ \| & & | \\ CH & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

Facendo reagire l' acido nitrico sull' acetonilacetondiossima, si ottiene la stessa sostanza, che si forma direttamente dall'acetonilacetone.

Anche per azione dell'acido nitrico sull'acetofenonacetone ottenni una sostanza, che si presenta in squamette bianche, splendenti, le quali fondono verso 210^0, con decomposizione. Pare però che

(1) Berl. Berichte XVII, 2756 nonchè la monografia " Furfuran etc. Synthesen „ Würzburg 1890, pag. 21.

in questo caso si tratti di un prodotto molto più complesso. Su questo, come sopra altre sostanze ottenute, darò notizie più dettagliate in una prossima comunicazione.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, aprile 1891.

Analisi chimica dell'acqua termo-minerale di Sclafani;

di E. PATERNÒ.

(*Giunta il 18 aprile 1891*).

Dell'acqua termominerale di Sclafani sono conosciute tre analisi chimiche, dovute la prima al Ferrara, la seconda al Furitano e la terza, che fu pubblicata nel 1847, al Dott. Raffaello Cappa (1).

Questa analisi che si trova riprodotta nell'opuscolo pubblicato su questa importante acqua minerale nel 1872 dal Dottor Domenico Cocola e dal prof. Silvestro Zinno ha dato all'autore i seguenti risultati:

50 once contengono:

Acido carbonico compreso quello che fa parte dei bicarbonati	Gr.	19,57100
Solfito idrico	„	29,50000
Carbonato sodico	„	12,07340
„ calcico	„	20,92500
„ magnesiaco	„	5,42245
„ ferroso	„	1,86010
Solfato calcico	„	4,33185
Cloruro sodico	„	200,27000
„ calcico	„	26,13000
„ magnesiaco	„	8,25000
Ioduro sodico	„	0,10000
Sesquiossido alluminico	„	3,75000
Silice	„	0,51450
Materia organica azotata	„	0,01507
Perdita	„	1,00010
	Totale	333,71337

(1) Dell'analisi chimica e delle proprietà medicinali dell'acqua termominerale di Solafani — 2ª edizione, Napoli, Stabilimento tipografico di Seguin, 1847.

Traducendo questi numeri nel sistema delle attuali misure e riferendoli ad un litro d'acqua, che pesa, secondo il Cappa medesimo, gr. 1007,9 si ha:

Acido carbonico	Gr.	0,8210
Solfito idrico.	„	1,2388
Carbonato sodico	„	0,5069
„ calcico	„	0,8787
„ magnesiaco	„	0,2276
„ ferroso	„	0,0780
Solfato calcico	„	0,1811
Cloruro sodico	„	8,4108
„ calcico	„	1,0973
„ magnesiaco	„	0,3464
Ioduro sodico	„	0,0419
Sesquiossido d'alluminio	„	0,1576
Silice	„	0,0216
Materia organica azotata	„	0,0006
Perdita	„	0,4199
	Totale	14,4282

Il Cappa ha inoltre ricercato, senza averne rinvenuto, i fosfati, nitrati, fluoruri e bromuri, il potassio, la stronziana ed il manganese.

Nel fare l'analisi i cui risultati vado esponendo, ho seguito il metodo descritto dall'illustre Bunsen nella sua *Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser* (2ª edizione, Heidelberg 1887) ed il trattato di Analisi chimica del Fresenius, cosicchè mi esimerò dall'esporre minutamente i processi seguiti nelle singole determinazioni, e mi limiterò invece a dire quel tanto che importa più specialmente pel caso che mi occupa.

Per ciò che riguarda i risultati dell'analisi qualitativa mi basti l'accennare che oltre alle sostanze indicate dal Cappa ho rinvenuto nell'acqua minerale di Sclafani dei fosfati e dei bromuri, e poi stronzio e potassio in notevole quantità e tracce di bario, litio e manganese.

Determinazione dell' idrogeno solfurato.

L'idrogeno solfurato fu determinato alla sorgente stessa, appena raccolta l' acqua, con la soluzione titolata di joduro di potassio jodurato.

Per riconoscere se tutto l' idrogeno solfurato era allo stato di soluzione o se una parte si trovava sotto forma di solfidrato fu, da una porzione dell'acqua raccolta separatamente in un vaso ben chiuso, espulso l'idrogeno solfurato con una corrente l' idrogeno, debitamente purificato; e quando questo gaz non ne trasportava più, si titolò daccapo l'idrogeno solfurato rimasto nell'acqua sotto forma di combinazione.

Determinazione dell' acido carbonico.

Fu determinato l'acido carbonico totale sotto forma di carbonato calcico, mischiando, alla sorgente, circa un litro di acqua con cloruro di calcio ammoniacale e poi raccogliendo il precipitato e determinando per spostamento la quantità di anidride carbonica contenutavi.

Fu anche determinato l' acido carbonico contenuto nell' acqua sotto forma di carbonati, svaporando una grande quantità di essa (60 litri) e determinando, col solito processo, l'acido carbonico della porzione insolubile in acqua.

Determinazione dell'azoto.

Circa un litro d'acqua, raccolta e conservata con le debite cautele, fu scaldata sotto una debole pressione in modo da espellere tutti i gaz disciolti: con l'idrato potassico si assorbì poscia l'anidride carbonica e l' idrogeno solforato, e si constatò che il gaz rimasto era esclusivamente dell'azoto senza traccia di ossigeno.

Debbo però osservare che siccome i gaz si lasciarono per ventiquattro ore in presenza della soluzione potassica, ove avessero contenuto dell'ossigeno, questo sarebbe stato evidentemente assorbito dal solfuro.

Debbo pure notare che la quantità di azoto rinvenuta, cioè cc. 16 per litro, è un poco esagerata, se si tien conto della tem-

peratura dell' acqua di circa 33^0 e si ha presente che secondo Bunsen un litro di acqua distillata a 12^0 non può sciogliere che cc. 12,24 di azoto.

È quindi probabile che nei vasi riempiti alla temperatura di 33^0 pel raffreddamento e durante il trasporto sia penetrata un poco d'aria, d'onde l' eccesso dell'azoto. È però degno di nota che non è questa la prima volta, nella quale si trova nelle acque una quantità di azoto superiore alla colcolata secondo i dati del Bunsen; e che, a cagion d'esempio, l' acqua Vergine di Roma, la cui temperatura è 16^0 circa, ha dato a Mauro, Nasini e Piccini 16 cc. per litro di ossigeno, mentre coi dati del Bunsen ed avuto riguardo al rapporto in cui l' ossigeno e l' azoto si sciolgono nelle acque, ne avrebbe dovuto contenere al massimo cc. 10,62.

Ho scelto questo esempio perchè si tratta di chimici, la cui abilità sperimentale non può essere messa in dubbio. (V. la mia Memoria sull'acqua di Scillato, p. 4 e p. 37).

In ogni modo, do i risultati relativi all' azoto con ogni riserva.

Acido silicico.

Questa determinazione fu fatta col metodo comunemente in uso svaporando cioè 1 o 2 litri di acqua in presenza di acido cloridrico, lavando a caldo il residuo insolubile, prima con acido cloridrico e poi con acqua, raccogliendolo e pesandolo; però potei constatare che spesso conteneva delle proporzioni maggiori o minori di solfati. Per controllare i risultati ottenuti mi sono quindi avvalso del residuo dello svaporamento dei 60 litri di acqua; una determinata porzione della parte di esso insolubile nell' acqua e nell' acido cloridrico e costituita da silice e solfati insolubili, fu trattata con ogni cura con acido lluoridrico e dalla perdita di peso subìta fu calcolata la silice.

Un'altra porzione fu trattata con carbonato sodico, seguendo le indicazioni del Fresenius, e la silice fu calcolata dalla perdita di peso.

I risultati ottenuti coi tre metodi sono stati abbastanza concordanti.

Acido fosforico.

Svaporando due litri di acqua, ossidando con acido nitrico, non

mi è riuscito di potere constatare qualitativamente la presenza dell'acido fosforico.

Però trattando con acido cloridrico la parte insolubile del residuo dello svaporamento dei 60 litri di acqua, nella soluzione ottenuta ho potuto riconoscere nettamente l'acido fosforico per mezzo del molibdato ammonico; il precipitato ottenuto da una quantità di soluzione corrispondente a litri 12 di acqua primitiva, mi fornì però appena 2 milg. di pirofosfato magnesiaco, onde si calcola per litro di acqua una quantità così tenue di acido fosforico che non ho creduto di doverne tener conto, altro che come affermazione di tracce piccolissime.

Mi è riuscito pure di constatare la presenza dell'acido fosforico, trattando convenientemente il precipitato di ferro e di allumina ottenuto dal residuo di 4 litri di acqua; però non conseguii la precipitazione col molibdato, ma solo la colorazione in giallo.

Metalli alcalino-terrosi.

Il calcio fu determinato da 2 o da 4 litri di acqua, dopo avere eliminato la silice ed i fosfati di ferro e di allumina, per precipitazione sotto forma di ossalato, e pesandolo ora come carbonato ora come ossido. Siccome la calce in queste condizioni non precipita completamente, nella soluzione filtrata, dopo il trattamento con ossalato ammonico, fu precipitata la magnesia allo stato di pirofosfato, questo fu sciolto in acido cloridrico diluito, neutralizzato con ammoniaca, ridisciolto in acido acetico e la soluzione trattata con ossalato ammonico. Si ebbe così una nuova porzione di calce di cui fu tenuto conto, sia nel calcolare la magnesia sia nel calcolare la calce.

Lo stronzio fu separato dal calcio traendo profitto della solubilità del suo nitrato nell'alcool, e seguendo precisamente le indicazioni del Bunsen.

In quanto al bario l'acqua ne conteneva così piccola parte da rendere difficile non solo di determinarlo, ma benanche di constatarne la presenza. Ci sono riuscito nel seguente modo: una porzione della parte insolubile negli acidi del residuo salino dei 60 litri di acqua, essenzialmente costituita da silice e solfati di calcio e stronzio, dopo essere stata ripetutamente lavata con acqua ed

acido cloridrico per eliminare la maggior parte del solfato calcico, fu disgregata, fondendola con un miscuglio di carbonati di potassio e sodio; i carbonati ben lavati furono sciolti in acido cloridrico e la soluzione esaminata allo spettroscopio svelò nettamente la presenza del bario.

Metalli alcalini.

Il potassio fu determinato in una porzione del residuo solubile dello svaporamento dei 60 litri di acqua, sotto forma di cloroplatinato.

Fu anche determinato indirettamente trasformando in solfati il miscuglio dei cloruri alcalini ottenuti da 2 litri di acqua dopo avere eliminato la calce e la magnesia, quest' ultima sotto forma di carbonato ammonico-magnesiaco; siccome però nei cloruri alcalini così ottenuti resta sempre una porzione non indifferente di magnesia che è molto difficile eliminare, ho preferito determinarne la quantità da una porzione, e ne hò poi tenuto conto calcolandola come ossido nel miscuglio dei cloruri e come solfato nel miscuglio dei solfati.

Il litio potei constatarlo allo spettroscopio nella parte solubile in alcool assoluto del residuo salino di 10 litri di acqua.

Cloro, bromo, jodio.

Il cloro fu determinato sotto forma di cloruro di argento nel residuo di 50 cc. di acqua, svaporata in presenza di acido acetico, ed acidulata con acido nitrico.

Per la determinazione del bromo e del jodio, partii da quattro litri di acqua; svaporai e secco, ripresi con acqua distillata e precipitai parzialmente con nitrato di argento, abbandonai la soluzione in presenza del precipitato, per 12 ore agitando continuamente; raccolsi il precipitato, lo lavai e lo trattai con ammoniaca; la parte rimasta indisciolta era joduro di argento *puro* come potei constatare, determinando la perdita di peso nella trasformazione in cloruro.

La soluzione ammoniacale fu soprasaturata con acido nitrico ed

il precipitato raccolto e pesato fu trattato con cloro: dalla perdita di peso si calcolò il bromo.

Il jodio fu pure determinato sotto forma di joduro di palladio, partendo dal residuo solubile in alcool dello svaporamento di 10 litri di acqua. Con questo metodo ebbi però una differenza in meno dovuta alla grande alterabilità del joduro di palladio.

Ferro, allumina, manganese.

Dalla soluzione acquosa concentrata del residuo salino di 4 litri di acqua, dopo eliminata la silice e fatto bollire con acido nitrico, si ottenne con l' ammoniaca un leggiero precipitato, nel quale si potè constatare nettamente la presenza dell' acido fosforico, del ferro, dell'allumina e del manganese; conteneva inoltre della calce, ciò che conferma la presenza dell' acido fosforico. Ripetendo la operazione ebbi una volta con le perle indizio di cromo; ma non avendo potuto confermare la presenza di questo metallo, non credo dover tener conto di un semplice indizio.

Sostanze organiche.

Furono determinate seguendo il processo di Bunsen (opera citata). Il residuo dello svaporamento di 60 litri di acqua, prima trattato con acqua distillata. e poi con acido cloridrico, fu ripreso con alcool che scioglie le sostanze organiche; l' alcool evaporato, il residuo disseccato e pesato fornì la quantità di sostanze organiche; dal suo peso fu però sottratta la cenere lasciata per la calcinazione.

Risultati analitici.

Ed ora che ho per sommi capi descritto i metodi seguiti, ecco il quadro dei risultati ottenuti, i quali rappresentano la media di almeno due determinazioni concordanti, e corrispondono ancora alle determinazioni parziali fatte seguendo il processo del Bunsen.

Acido silicico	Gr.	0,074600
Acido fosforico	„	tracce
Acido solforico	„	0,078981
Cloro	„	6,689891
Bromo	„	0,014800
Jodio	„	0,006186
Calce	„	0,471992
Stronziana	„	0,114538
Barite	tracce piccolissime	
Magnesia	„	0,354884
Sodio	„	5,551175
Potassio	„	0,017010
Litio	„	tracce
Solfo combinato	„	0,000704
Ferro ed allumina	„	0,001475

Volendo da questi risultati, che esprimono le proporzioni dei varj acidi e delle diverse basi contenute in soluzione in un litro di acqua di Sclafani, risalire al modo ed alla proporzione relativa in cui questi acidi e queste basi sono fra loro combinati per formare i differenti sali che nell'acqua sono sciolti, si va incontro alla soluzione di uno dei più difficili problemi. Ed invero non vi è dubbio che mischiando più acidi e più basi in una stessa soluzione si formino tutti i possibili sali che fra questi acidi e queste basi possonsi generare: così se in un'acqua si trova acido solforico e cloridrico e calce e potassa, non vi ha dubbio che nella soluzione vi sia solfato e cloruro di calce, solfato e cloruro di potassio. Secondo la proporzione relativa degli acidi e delle basi e secondo la relativa solubilità dei sali, secondo la concentrazione e la temperatura della soluzione, si ha poi una diversa proporzione dell'uno e dell'altro sale. Questo semplice esempio serve a mostrare come sia impossibile, almeno nello stato attuale della scienza, di determinare le proporzioni dei vari sali sciolti in una data acqua, pur conoscendo esattamente le quantità degli acidi e delle basi che l'acqua contiene, e come il problema divenga più difficile e complesso col crescere del numero delle sostanze nell' acqua rinvenute.

Pur tuttavia si usa di supporre che in un' acqua gli acidi e le

basi siano fra di loro combinati secondo le affinità relative ed elettive, cioè le basi più forti con gli acidi più forti o con quelli con cui formano sali meno solubili. E però, seguendo la consuetudine dei chimici più autorevoli, ho calcolato lo stronzio ed il calcio sotto forma di solfati; e siccome l'acido solforico fu trovato in quantità insufficiente per tutto il calcio e lo stronzio, ho supposto il resto di questi metalli quali carbonati o cloruri.

In quanto alla ripartizione dello stronzio e del calcio sotto forma di solfati, carbonati e cloruri, quantunque non possa esservi dubbio che di ciascuno dei due metalli si trovino nell'acqua i tre indicati sali, pur tuttavia nella impossibilità di determinarne la proporzione relativa ho creduto dare la prevalenza al solfato di stronzio per la sua minor solubilità rispetto al solfato di calcio. Considerando però che la quantità di acido solforico (gr. 0,078981 per litro) non era sufficiente a trasformare in solfato neanco la sola stronziana (0,114538 per litro) e non potendo escludere la presenza del solfato calcico nell'acqua, ho arbitrariamente ammesso che la quarta parte soltanto della stronziana fosse allo stato di solfato, e che il rimanente dell' acido solforico fosse in combinazione con la calce.

Per ciò che concerne i corpi alogeni ho considerato il bromo ed il jodio in combinazione al magnesio, il cloro sotto forma di cloruro sodico e potassico; e siccome esso fu trovato in eccedenza rispetto alle quantità di questi due metalli, ho supposto che l'eccesso fosse in combinazione con la magnesia (meno la porzione combinata al bromo e jodio) e finalmente quello che ancora rimaneva in combinazione con la calce, della quale ultima perciò ho considerato sotto forma di carbonato soltanto la porzione rimasta dopo calcolato il solfato ed il cloruro.

In quanto alle sostanze che si rinvengono nell'acqua o in tracce o in quantità molto piccola non ho creduto di dover assegnare loro una forma di combinazione speciale, tranne che per l'idrogeno solfurato combinato che ho supposto sotto forma di solfuro di calcio (in soluzione solfidrato), sembrandomi più probabile che l'idrogeno solfurato eserciti la sua azione sui carbonati terrosi anzi che sui cloruri alcalini.

Sono così venuto alla compilazione del seguente quadro:

Silice (SiO_2)	Gr.	0,074600
Solfato di stronzio ($SrSO_4$)	„	0,050802
„ di calcio ($CaSO_4$)	„	0,096552
Carbonato di stronzio ($SrCO_3$)	„	0,122452
Carbonato di calcio ($CaCO_3$)	„	0,092582
Solfuro di calcio (CaS).	„	0,001544
Cloruro di sodio (NaCl)	„	9,159336
„ di potassio (KCl)	„	0,028831
Bromuro di magnesio ($MgBr_2$)	„	0,017021
Ioduro di magnesio (MgI_2)	„	0,006772
Cloruro di magnesio ($MgCl_2$).	„	0,932382
„ di calcio ($CaCl_2$)	„	0,778116
Allumina e ferro.	„	0,001475
Sostanze organiche	„	0,000287

Dallo esame di questo quadro si scorge chiaramente come vi sia la maggiore desiderabile coincidenza fra il peso totale del residuo salino e la somma dei vari sali rinvenuti nell' acqua di Sclafani. Altri argomenti per giudicare della esattezza dell'analisi possono attingersi a varie considerazioni. Così per es. il residuo salino dei 60 litri d' acqua conteneva per litro gr. 0,083989 di anidride carbonica, mentre secondo il quadro precedente l'anidride carbonica in combinazione alla calce ed alla stronziana ascende per litro a gr. 0,078060 con una differenza di gr. 0,004929 che può giudicarsi abbastanza lieve tenuto tutto presente. Similmente trattando il connato residuo con acido cloridrico, resta un miscuglio di silice e di solfati alcalino-terrosi, che per l'azione dell'acido fluoridrico lascia gr. 0,1568 di solfati per litro , mentre i solfati di calcio e stronzio sopra calcolati corrispondono insieme a grammi 0,1473, numero abbastanza concordante col primo. E così via discorrendo.

Ed ora mi si permettano talune osservazioni di confronto fra i miei risultati e quelli del Dottor Cappa superiormente riportati.

Ed in primo luogo ho rinvenuto nell'acqua di Sclafani il bromo, l'acido fosforico, la stronziana, la barite, il potassio, la litina ed il

manganese che al Cappa erano sfuggiti, nonostante che al 1847 fossèro conosciuti benissimo i metodi per la ricerca di tali sostanze.

Per parecchi di questi corpi si comprende la differenza del risultato avendo il Cappa operato sopra troppo piccola quantità; però reca meraviglia che siano a lui sfuggiti il potassio e lo stronzio che si trovano in proporziono da potersi la loro presenza constatare anche in un solo litro di acqua.

Un' altra non lieve differenza fra la mia e l' analisi del Cappa è riposta nel peso totale delle sostanze fisse, ascendente secondo questi a gr. 14,4282 per litro, mentre le mie determinazioni hanno dato gr. 12,510 pel residuo disseccato a 110° e gr. 11,484 per quello disseccato a 180°. Notevole è pure la differenza nel cloruro sodico che secondo me rappresenta più dei tre quarti e secondo il Cappa supera di poco la metà del totale delle sostanze saline.

Però tutto ciò può spiegarsi in parte ammettendo che il Cappa abbia pesato il residuo ancora molto umido.

Ma dove la divergenza fra le due analisi si fa più notevole si è nella presenza di una non indifferente quantità di carbonato sodico (gr. 5,069 per litro) ammessa dal Cappa. L'acqua di Sclafani non contiene punto carbonato sodico, perchè il residuo salino non ha reazione alcalina, e trattandolo con acqua passano in soluzione notevoli proporzioni di sali di calcio e magnesio. Evidentemente adunque o l'acqua di Sclafani ha cambiato composizione dal 1847 a questa parte, o il Cappa è caduto in un errore. Un mutamento di composizione di tale natura mi sembra più impossibile che difficile, sicchè la cosa più probabile si è che il Cappa abbia preso un errore principalmente nella determinazione del cloro, dal quale ne è venuta la conseguenza di calcolare una proporzione inferiore alla vera di cloruro sodico e, sempre come conseguenza, si è poi trovato nella necessità di ammettere nell'acqua la presenza del sodio sotto forma di carbonato.

Del resto tutto l' assieme dell' analisi del Cappa non è tale da fornire garanzie di una grande esattezza e però non credo di dovere più oltre insistere in questi confronti che perdono ogni valore, quando è messa in dubbio la attendibilità di uno dei termini di paragone.

Ed ora non mi resta che presentare in unico quadro i risultati tutti degli studi da me fatti sull'acqua di Sclafani.

Temperatura		32°,9
Peso specifico relativo all'acqua distillato a 0° .		1,0074
Residuo salino disseccato a 110° per ogni litro.	Gr.	12,510
" " a 180°	"	11,484
Acido carbonico totale per litro	"	0,3527
" " completamente libro	"	0,1982
Idrogeno solfurato totale.	"	0,0185
" " semplicemente disciolto. . .	"	0,0171
Azoto — per litro	cc.	16,9.

Acido sicilico (SiO_2)	Gr.	0,074600
Solfato di Bario ($BaSO_4$).		tracce piccolissime
" di stronzio ($SrSO_4$)	"	0,050802
" di calcio ($CaSO_4$).	"	0,096552
Bicarbonato di stronzio	"	0,159000
" di calcio	"	0,133275
" ferroso		tracce abbondanti
" di manganese		tracce piccolissime
Fosfato di calce	"	tracce
Fosfato di allumina.	"	tracce
Solfidrato di calcio.	"	0,002274
Cloruro di sodio.	"	9,159336
" di potassio.	"	0,028831
" di litio	"	tracce
" di calcio.	"	0,768116
" di magnesio	"	0,932382
Bromuro di magnesio	"	0,017021
Ioduro di magnesio.	"	0,006772
Sostanze organiche indeterminate. . .	"	0,000287
Zolfo in sospensione		non determinato

Palermo. Laboratorio di Chimica della R. Università.

Sopra un nuovo metodo di preparazione dell'acido cantarico e sopra un nuovo isomero della cantaridina;

di F. ANDERLINI e A. GHIRA.

(*Giunta il 7 maggio 1891*).

Facendo agire l'acido iodidrico sulla cantaridina Piccard (1) ha ottenuto un isomero della cantaridina, che è un acido monobasico, da esso denominato acido cantarico.

Il processo di Piccard fu modificato da Homolka (2), basandosi esso pure sull'azione dell'acido iodidrico sulla cantaridina fatti agire sotto pressione.

Questo stesso acido si forma in altre circostanze, ma siccome sarebbe fuori di luogo di quì esporle tutte, ci limiteremo ora a descrivere una reazione sulla quale è fondato il nuovo metodo di preparazione. La cantaridina si scioglie nella cloridrina solforica, e se la soluzione, dopo essere stata abbandonata a sè alla temperatura ordinaria per qualche tempo, si tratta con acqua, o meglio si versa sul ghiaccio, avviene la nota violenta decomposizione della cloridrina e si trova mescolato agli acidi cloridrico, e solforico, l'acido cantarico, in parte sciolto in parte separato e misto a resina, sotto forma di fiocchi che rendono il liquido acquoso torbido. Il rendimento in acido cantarico può ascendere al 64 % della cantaridina impiegata.

Onde preparare l'acido cantarico per questa via, si fa sciogliere 1 parte di cantaridina in 5 parti di cloridrina solforica contenuta in un bicchiere e si abbandona a sè la soluzione per 4 ore sotto una campana con acido solforico. Il liquido, divenuto bruno, si versa con cautela sopra il ghiaccio in grossi pezzi in modo da evitare l'innalzamento della temperatura. Conviene limitare a 2-3 grammi per recipiente la quantità di cantaridina colle proporzioni di cloridrina sopraindicate.

Operata la decomposizione della soluzione acida e fuso il ghiaccio, il liquido torbido che ne risulta, si versa in una capsula, si neutralizza con carbonato baritico, e si porta all'ebollizione. Si

(1) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1504.

(2) Ber. XIX, 1086.

filtra e nel liquido bollente si versa acido solforico diluito fino alla completa precipitazione del bario ; nuovamente si filtra e si fa svaporare, prima a fuoco diretto, poi a b. m. fino a piccolo volume. L' acido cantarico cristallizza, pel raffreddamento, leggermente colorato, ma bastano due o tre ricristallizzazioni, scolorando con carbone animale, per ottenerlo puro.

Il punto di fusione a 275°, le analisi dell'acido libero e del sale d' argento tolgono ogni dubbio intorno all' identità del prodotto ottenuto nel modo sopradescritto e l'acido cantarico; identità confermata per di più anche dall'ossima preparata dietro le indicazioni dell'Homolka (1).

I. 0,1545 gr. di sostanza diedero 0,3486 gr. di CO^2 e 0,0869 gr. di H^2O.

II. 0,1546 gr. di sale d'argento seccato sull'H^2SO^4 diedero 0,0550 gr. di Ag.

In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C^{10}H^{12}O^4$
C	61,48	—	61,22
H	6,21	—	6,12
Ag	—	35,57	35,64 per $C^{10}H^{11}AgO^4$

Il Dott. G. B. Negri, il quale ha già studiato cristallogràficamente altri composti della serie della cantaridina, ha voluto compiere lo studio dell'acido cantarico e di qualche altro suo derivato descritti nella presente nota, ed ebbe la compiacenza di comunicarcene i risultati.

Acido cantarico.

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	Diff.	n
$111:\bar{1}11$	60°,25'- 61°,16'	60°,56'	*	—	7
$111:1\bar{1}1$	57 ,58 —58 ,53	58 ,24	*	—	6
100 : 111	58 ,39 —59 ,35	59 ,19	59°,32'	—13'	4
010 : 111		60 ,47	60 ,48	— 1	1
$111:\bar{1}\bar{1}1$		89 ,22	89 ,26	— 4	1
010 : 110		46 ,30	46 ,06	24	1
111 : 101	28°,32' — 29°54'	29 ,13	29 ,12	— 1	2

(1) Ivi.

Cristalli incolori, trasparenti, allungati secondo [001], generalmente prismatici, alcune volte tabulati per la predominanza di (100). Le facce di (100), (010) e (101) splendono male e danno brutte immagini, mentre le facce di (111) sono piane e riflettono immagini semplici. Spesso le facce di (111) sono di differente estensione nello stesso cristallo ed impartiscono ad esso abito monoelino.

Sfaldatura non osservata.

Il Piccard, che ottenne tale sostanza, la studiò anche dal lato cristallografico (Berichte d. deut. Chem. Ges. Vol. II, 1878) attribuendola al sistema trimetrico e trovandovi le seguenti forme: (110), (001), (011). Col goniometro di coutatto ebbe grossolanamente le seguenti misure: ∞ P $= 107^0$; o P : P $\tilde{\infty} = 121^0, 30'$, dalle qualli ottenne il rapporto parametrico fondamentale

$$a : b : c = 1{,}62 : 1 : 0{,}74$$

invece dell' esatto

$$a : b : c = 0{,}74 : 1 : 1{,}63$$

scambiando *a* con *c*.

Come si vede, le misure del Piccard non vengono confermate da quelle di sopra date, nè havvi relazione di sorta fra i due rapporti parametrici:

$$a : b : c = 0{,}74 : 1 : 1{,}63 \text{ (Piccard)}$$
$$a : b : c = 0{,}96218 : 1 : 0{,}68658$$

Ossima dell' acido cantarico.

$C^{10}H^{13}O^4N$ punto di fusione 166^0.

Sistema cristallino: monoclino.

$C^{10}H^{13}O^4N$ punto di fusione 166^0.

$$a : b : c = 1{,}077243 : 1 : 1{,}240174$$
$$\beta = 87^0, 01'$$

Forme osservate: (100), (101), (001), ($\bar{1}$01), (110), ($\bar{1}$21).

Angoli	Misurati		Calcolati	Diff.	n
	limiti	medie			
100 : 001	86°,22'—87°,30'	87°,01'	*	—	5
100 : 110	46 ,57 —47 ,09	47 ,05 ,27"	*	--	5
$\bar{1}01 : \bar{1}21$	58 ,41 —59 ,14	59 ,03 ,17	*	—	9
$001 : \bar{1}01$	50 ,49 —51 ,26	50 ,52 ,50	50°,43',40"	9',10"	4
$\bar{1}01 : \bar{1}00$	41 ,53 —42 ,30	42 ,17 ,20	42 ,15 ,20	2 ,00	4
$\bar{1}10 : \bar{1}21$	26 ,59 —27 ,29	27 ,10 ,36	27 ,27 ,48	—17 ,12	7
$110 : \bar{1}10$		85 ,40	85 ,49 ,06	— 9 ,06	1
$\bar{1}00 : \bar{1}21$	67 ,13 —67 ,35	67 ,20 ,40	67 ,37 ,45	—17 ,05	6
$\bar{1}01 : \bar{1}10$	59 ,12 —59 ,25	59 ,18 ,30	59 ,44 ,24	—25 ,54	2
$\bar{1}21 : 12\bar{1}$	61 ,45 — 62 ,33	61 ,58	61 ,53 ,26	4 ,34	6
$001 : \bar{1}21$	70 ,56 —71 ,11	71 ,02	71 ,00 ,14	1 ,46	4
$001 : \bar{1}10$		91 ,55	92 ,01 ,50	— 6 ,50	1
$101 : \bar{1}21$		93 ,54	94 ,07 ,54	—13 ,54	1
001 : 101		47 ,09	47 ,19 ,35	—10 ,35	1

Cristalli piccolissimi, incolori, tabulari per la predominanza delle facce di (001), che generalmente riflettono parecchie immagini. Le forme sopradette, salvo la (101), sono riunite costantemente in una sola combinazione. Le facce predominanti sono quelle di (001) e ($\bar{1}21$), mentre le altre sono secondarie.

Sulla (001) notasi sempre estinzione retta.

Stante l'estrema piccolezza dei cristalli non fu possibile istituire altre osservazioni ottiche.

In uno studio fatto da uno di noi (1) sulla cantaridina è stato preparato un composto, che è un'imide della cantaridina stessa, il quale scaldato in tubo chiuso con cloridrato d' idrossilammina dà dell' acido cantarico. Questo fatto ci indusse a studiare l' azione dell' ammoniaca alcolica anche sull'acido cantarico onde verificare se il prodotto, che eventualmente si poteva ottenere, fosse identico alla imide sopraindicata.

(1) Anderlini, " Sopra alcuni derivati della cantaridina, „ I[a] nota Gazzetta chimica XXI.

Il modo di operare è stato eguale a quello seguito per la preparazione della cantaridinimide, scaldando cioè in tubo chiuso a 150⁰ una parte di acido cantarico con 5-6 parti di ammoniaca alcoolica.

Il contenuto del tubo portato a secco a b. m. e poi fatto ripetutamente cristallizzare dall'alcole diluito e dall' acqua raggiunse il punto di fusione 187⁰. Il punto di fusione e la forma cristallina, studiata dal Dott. G. B. Negri, dimostrano che si tratta qui di un nuovo corpo isomero colla cantaridinimide, come lo dimostrano i dati dell' analisi seguente.

I. 0,1404 gr. di sostanza diedero 0,3158 gr. di CO^2 e 0,0870 gr. di H^2O.

II. 0,1888 di sostanza diedero 12,6 cc. di N misurato a 25⁰ e 764^{mm} di pressione.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{10}H^{18}O^3N$
	I.	II.	
C	61,34	—	61,53
H	6,88	—	6,66
N	—	7,52	7,17

Oltre che nei sopracitati solventi questa sostanza è solubile nell'etere e nel benzolo e da tutti si deposita in cristalli regolari; i più perfetti si ottengono per lenta evaporazione della soluzione alcoolica e questi furono appunto quelli studiati.

Derivato dell'acido cantarico per azione dell'ammoniaca.

$C^{10}H^{13}O^3N$, punto di fusione 185⁰.

I cristalli furono ottenuti dall'acqua.

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 0,911698 : 1 : 0,664854$$
$$\beta = 83^0,06',14''.$$

Forme osservate: (100), (010), (111), ($\bar{1}$11) riunite sempre in una sola combinazione.

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	Diff.	n
111 : $\bar{1}$11	62°,23'—62°,42'	62°,32'	*	—	9
010 : 111	63 ,07 —63 ,20	36 ,11,49"	*	—	11
111 : $\bar{1}\bar{1}$1	88 ,55 —89 ,14	89 ,02,55	*	—	12
100 : 111	54 ,20 —54 ,27	54 ,22,50	54,32,00	—9',10"	6
$\bar{1}$00 : 1$\bar{1}$1	62 ,58 —63 ,07	63 ,02,00	62,56,00	6 ,00	4
111 : 1$\bar{1}$1	53 ,32 —53 ,41	53 ,37,24	53,36,22	1 ,02	6
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	59 ,04 —59 ,17	59 ,11,45	59,04,42	7 ,03	4
010 : $\bar{1}$11	60 ,15 —60 ,34	60 ,23,18	60,27,39	—4 ,21	10
100 : 010	89 ,57 —90 ,05	90 ,01,48	90,00,00	1 ,48	5

La differenza media fra Osservazione e Calcolo è: 3',16".

Cristalli piccoli, costantemente tabulari secondo (100) ed allungati nel senso di [001]. Le facce di (111), ($\bar{1}$11) in alcuni casi sono di eguale sviluppo ed i cristalli assumono l' aspetto di cristalli trimetrici, però nella maggior parte dei casi le facce di (111) predominano su quelle di ($\bar{1}$11). Le facce di tutte le forme, salvo pochissime eccezioni, sono piane e lucentissime e riflettono immagini semplici e nette.

Sfaldatura (100) perfetta.

Su (100) estinzione retta, attraverso questa faccia esce un asse ottico.

Su (010) estinzione obbliqua; su questa faccia un piano di massima estinzione forma a luce bianca con *c* verso —*a* un angolo di 30°,48' (media di tre angoli misurati, con 12 letture ciascuno e coi limiti 31°,27', 29°,47'). Piano degli assi ottici parallelo a (010).

Isocantaridina ed acido isocantaridinico.

La cantaridina mostra una decisa tendenza ad isomerizzarsi ed a trasformarsi in acido cantarico, stando almeno agli studi fatti in questo Istituto. Simile tendenza si riscontra anche nell' acido cantarico, il quale a sua volta si trasforma in un isomero che è un' anidride, come apparisce probabile da quanto viene più sotto esposto, e perciò viene proposto per la nuova sostanza il nome di *isocantaridina.*

L'agente che determina l'isomerizzazione dell'acido cantarico, in questo caso, è il cloruro acetile, procedendo come segue.

Si scalda in tubo chiuso per 3 ore a 135° un miscuglio di una parte di acido cantarico e 4-5 di cloruro di acetile. Pel raffreddamento si separano dei cristalli in un liquido appena colorato, che non conviene però raccogliere a parte ma versare il contenuto del tubo in una capsula ed eliminare tutto il cloruro di acetile a b. m. Rimane un residuo vischioso, il quale ben raffreddato, si concreta in una massa cristallina per l'aggiunta di alcune goccie di alcole ed agitando con un bastone di vetro. Il prodotto si depura facilmente facendolo cristallizzare dall' alcole; nel quale è molto solubile a caldo, meno a freddo. Il punto di fusione costante è a 75-76°; e cioè 200 gradi inferiore a quello dell'acido cantarico (275°) e 142° inferiore a quello della cantaridina (213°).

I cristalli ottenuti dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcole, seccati nel vuoto sull' acido solforico, diedero all' analisi (1) numeri concordanti colla formula $C^{10}H^{12}O^{4}$.

I. 0,1400 gr. di sostanza diedero 0,3152 gr. di CO^2 e 0,0808 gr. di H^2O.

II. 0,1185 gr. di sostanza diedero 0,2661 gr. di CO^2 e 0,0681 gr. di H^2O.

III. 0,1614 gr. di sostanza diedero 0,3602 gr. di CO^2 e 0,0906 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C^{10}H^{12}O^{4}$
	I.	II.	III.	
C	61,34	61,24	60,86	61,22
H	6,41	6,37	6,23	6,12

Questo corpo è poco solubile nell'acqua anche calda e si separa pel raffreddamento allo stato oleoso per poi consolidarsi in cristalli irregolari. La soluzione acquosa reagisce acida in modo energico; dà precipitato bianco con nitrato di argento coll'aggiunta di am-

(1) Le analisi riportate nella presente memoria furono eseguite dal Dottor A. Ghira, il quale si avvide inoltre pel primo della coincidenza dei numeri delle analisi del nuovo corpo con quelli della cantaridina e dell'acido cantarico.

F. A.

moniaca, precipita pure con acetato di piombo e colla barite caustica dà precipitato cristallino facendo bollire qualche tempo il miscuglio delle due soluzioni.

L' isocantaridina è solubile, oltre che nell' alcole, nell' etere e nella benzina. La soluzione alcoolica per lenta evaporazione lascia depositare dei bei cristalli incolori che furono esaminati dal Dott. G. B. Negri.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1,027252 : 1 : 1,179472$$
$$\beta = 59^0,00',26''.$$

Forme osservate: (100), (001), $(\bar{1}01)$, (010), (110), (120), $(\bar{1}12)$.

Combinazioni osservate: 1ª (100) (001) $(\bar{1}01)$ (010) (110).
2ª (100) (001) $(\bar{1}01)$ (010) (110) (120).
3ª (100) (001) $(\bar{1}01)$ (010) (110) (120) $(\bar{1}12)$

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	Diff.	n
100 : 001	58^0,51'—59^0,07'	59^0,00'26''	*	—	8
001 : $\bar{1}01$	67 ,23 —67 ,30	97 ,26 ,48	*	—	9
$\bar{1}10$: $\bar{1}01$	63 ,27 —63 ,35	93 ,31 ,03	*	—	9
100 : 110	41 ,06 —41 ,52	41 ,26 ,33	41^0,22',01''	4',32''	11
110 : 120	18 ,42 —19 ,04	18 ,53 ,27	19 ,02 ,43	—9 ,16	6
120 : 010	29 ,27 —29 ,49	29 ,40 ,05	29 ,35 ,16	4, 49	6
110 : 010	48 ,28 —48 ,43	48 ,35 ,30	48 ,37 ,59	—2 ,29	6
$\bar{1}00$: $\bar{1}01$	53 ,32 —53 ,45	53 ,35 ,53	53 ,32 ,46	3 ,07	9
110 : 001	67 ,15 —67 ,25	67 ,19 ,05	67 ,15 ,58	3 ,07	6
120 : 001	75 ,06 —75 ,17	75 ,11 ,15	75 ,16 ,15	—5 ,00	5
$\bar{1}01$: $\bar{1}20$	72 ,50 —72 ,51	72 ,50 ,30	72 ,56 ,23	—5 ,53	2
010 : 001	89 ,55 —90 ,04	90 ,00 ,05	90 ,00 ,00	0 ,05	5
010 : $\bar{1}01$	90 ,00 —90 ,04	90 ,01 ,51	90 , 00 ,00	1 ,51	6
001 : $\bar{1}20$		44 ,57	45 ,02 ,47	—5 ,47	1
$\bar{1}12$: 010		59 ,28	59 ,31 ,49	—3 ,49	1
: $\bar{1}20$		61 ,45	61 ,56 ,56	—11 ,56	1
: $\bar{1}10$		67 ,40	67 ,41 ,15	—1 ,15	1
: $\bar{1}00$		86 ,39	86 ,35 ,53	3 ,07	1

Cristalli incolori, con facce piane e lucenti. Le forme costantemente presenti e predominanti sono: (100), (001), $(\bar{1}01)$, (110), (010), mentre le (120), $(\bar{1}12)$ appariscono con faoce subordinate e spesse volte mancano. Talvolta nello stesso cristallo le facce della stessa forma presentano estensione differente ed il cristallo assume aspetto triclino.

Sfaldatura non osservata.

Su 100 estinzione retta.

Su 110 un piano di massima estinzione fa a luce bianca con *c* verso—*a* un angolo di 11° circa; attraverso questa faccia esce un asse ottico.

Il piano degli assi ottici e normale al piano di simmetria e forma a luce bianca con *c* verso—*a* un angolo di 43° circa.

L'estrema piccolezza dei cristalli non permise altre ricerche ottiche.

L'esigua quantità di materia disponibile non permise la preparazione che dei due composti argentico e baritico.

Il sale argentico fu preparato facendo prima bollire per qualche tempo la soluzione dell' isocantaridina nell' acqua e la soluzione acquosa diluita fu, dopo raffreddata, neutralizzata esattamente con ammoniaca e trattata con nitrato d' argento un po' in eccesso. Il precipitato fioccoso, bianco, fu raccolto su di un filtro e lavato completamente con acqua prima tiepida poi fredda. Questo sale è quasi insolubile nell' acqua anche bollente e non si può ricristallizzare, però si presta ad uua buona lavatura, perchè alla luce non si altera che molto lentamente. Trattiene con insistenza molta acqua che non può essere allontanata colla pompa, perchè si adagia sul filtro e non si può staccare, dopo seccato, senza che trasporti delle fibre di carta in notevole quantità. Conviene collocare il filtro chiuso sopra più doppi di carta assorbente, senza comprimere, e dopo allontanato l' eccesso di acqua seccare nel vuoto sull'acido solforico. In questo modo si ottiene una massa bianchissima e leggera che si stacca spontaneamente dal filtro.

Il composto seccato nel vuoto sull' acido solforico fornì numeri che concordano colla formula $C^{10}H^{12}Ag^{2}O^{5} + 3H^{2}O$.

I. 0,2094 gr. di sale diedero 0,0936 gr. di Ag.
II. 0,4025 „ „ „ 0,1803 „ „

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C^{10}H^{12}Ag^{2}O^{5} + 3H^{2}O$
Ag	44,70	44,80	44,81

Il sale baritico fu preparato bollendo la soluzione dell' isocantaridina con acetato baritico fin che non si separarono più cristallini del composto insolubile che in tal guisa va formandosi.

Il precipitato cristallino venne raccolto su di un filtro e lavato con acqua fredda. Anche esso è notevolmente poco solubile anche nell'acqua bollente; a freddo non se ne sciolgono che traccie; tuttavia è assai più solubile di quello d'argento nell' acqua bollente, dalla quale si deposita, pel raffreddamento in cristallini minuti incolori e brillanti, contenenti acqua di cristallizzazione che perdono lentamente ed in parte soltanto col calore come verrà più sotto dimostrato.

Le analisi del sale idrato, seccato nel vuoto sull'acido solforico, diedero numeri che conducono alla formula $C^{10}H^{12}BaO^{5} + 5H^{2}O$.

I. 0,3474 gr. di sale diedero 0,1562 gr. di $BaCO^{3}$.

II. 0,3506 „ „ „ 0,1858 gr. di $BaSO^{4}$.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C^{10}H^{12}BaO^{5} + 5H^{2}O$
Ba	31,25	31,15	31,20

Le analisi tanto del sale di argento che di quello di bario tendono a dimostrare che il nuovo isomero della cantaridina è un' anidride alla quale corrisponderebbe un acido della formula $C^{10}H^{14}O^{5}$ e perciò isomero coll'acido cantaridinico non ancora isolato. Questa formola ha però bisogno di essere controllata, tanto più che i due sali analizzati cristallizzano con acqua che non perdono nel vuoto sull'acido solforico e non può venire eliminata da quello d'argento col calore, perchè si decompone già a 100°; alla quale temperatura diventa grigio senza perdere in peso quantità notevoli. Il sale di bario benchè meno facilmente decomponibile col calore, non abbandona che una parte della sua acqua e non soffre perdite sensibili che a partire dai 120°; alla quale temperatura perde due molecole di acqua ed a 140° un' altra mezza

molecola soltanto. Al disopra dell' ultima temperatura incomincia ad ingiallire.

Per determinare l' acqua di cristallizzazione del sale baritico venne questo seccato prima alla temperatura ordinaria sul $CaCl^2$ fuso fino a peso costante. Scaldato in stufa a 120° non si raggiunse il peso costante che dopo molte ore e diede i numeri seguenti.

0,9670 gr. di sostanza perdettero 0,0794 gr. corrispondenti ad 8,21 per cento.

Perdita richiesta da $C^{10}H^{12}BaO^5 + 5H^2O - 2H^2O$ 8,20 per 100.

Lo stesso sale seccato successivamente a 140° diede questi numeri.

0,9670 gr. di sostanza perdettero fino a 0,0990 gr. corrispondenti a 10,23 per 100.

Perdita per 2 $^1/_2$ mol. di H^2O 10,25 per 100.

Quest' ultimo numero fu poi controllato da una determinazione di bario. Infatti:

0,5468 gr. di sostanza diedero 0,3094 gr. di $BaSO^4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{12}BaO^5 + 2^1/_2H^2O$
Ba	33,27	33,27

In una prossima nota speriamo di poter riferire ulteriori dettagli intorno ai nuovi isomeri della cantaridina e dell'acido ca taridinico.

Padova. Aprile 1891.

Applicazione del metodo fotometrico allo studio della reazione fra i sali ferrici ed i solfocianati solubili;

Memoria di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 10 maggio 1891*).

L' applicazione dei *metodi chimici* allo studio delle condizioni di equilibrio chimico in un sistema di corpi, ed alla determinazione

quindi dello stato finale al quale conduce, per determinate condizioni, il lavoro delle affinità, porta, in generale, ad un risultato solamente nei casi di equilibrio eterogeneo. Il metodo chimico ponderale implica infatti la separazione meccanica allo stato di purezza della sostanza, o delle sostanze, la cui quantità deve darci un criterio sulle condizioni dell'equilibrio; ed il metodo volumetrico esige che, anche esclusa la possibilità di una separazione meccanica, si possa almeno mettere in reazione l'una, od in generale più, delle sostanze presenti, con uno o più determinati liquidi titolati, secondo quanto insegna la volumetria. I metodi chimici non possono pertanto venire applicati allo studio delle condizioni di equilibrio dei sistemi omogenei, se non in quei casi dove le reazioni chimiche, che possono aver luogo fra le sostanze presenti, procedono con sufficiente lentezza perchè, durante il tempo impiegato nella determinazione, il sistema che si studia non subisca una alterazione notevole.

Di applicazione molto più generale sono i cosidetti *metodi fisici* col mezzo dei quali la quantità di una o più delle sostanze, può venir determinata collo studio di una o più delle proprietà fisiche del sistema. Nel *metodo fisico* la separazione della sostanza che si determina non è più necessaria, perchè la quantità di questa viene dedotta dalla misura di una proprietà fisica, che essa sostanza manifesta indipendentemente dalle altre alle quali si trova frammista. In generale, pertanto, è suscettibile di un' applicazione di questo genere quella qualsivoglia proprietà fisica la quale venga manifestata e conservata da una sostanza come tale, anche se la misura diretta di quella conduca alla determinazione di una quantità, la quale sia a sua volta la somma delle quantità proprie a ciascuna delle sostanze frammiste; purchè, naturalmente, per questa misura si possano adoperare strumenti di una sufficiente precisione, tale da mantenere gli errori di osservazione entro limiti sufficientemente piccoli.

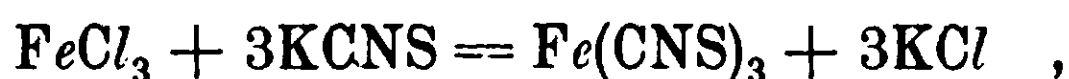
La teoria di questo metodo è stata data, da Steinheil (1); ma il primo che ha cercato di applicare, in modo sistematico, i metodi fisici allo studio degli equilibrii chimici e, conseguentemente, alla soluzione dei problemi della affinità, è stato J H. Gladstone (2),

(1) Ostwald, " Lehrbuch der allg. Ch. „ II, 754.
(2) Ostwald, " Lehrbuch der allg. Ch. II, 578.

il quale nei suoi lavori, a datare dal 1855 ha tracciato la via, applicando in molti esempi le sue ricerche allo studio della costituzione delle soluzioni omogenee. In generale però si può dire che Gladstone si limitò più allo studio qualitativo dei fatti; tanto più in quanto egli non possedeva ancora una teoria di fenomeni osservati; è per questo che le sue misure come tali, hanno più che altro solamente un interesse storico (1).

In una forma più completa il metodo fisico si trova applicato da J. Thomsen (2) in quelle ricerche, le quali, portando luce sulle condizioni di equilibrio esistente nelle soluzioni acquose che contengono acidi differenti in presenza di una stessa base, hanno condotto alla scoperta ed alla determinazione dei coefficienti di affinità.

La presente ricerca è un' applicazione del metodo fisico e più specialmente del metodo fotometrico allo studio della reazione caratteristica che ha luogo in soluzione acquosa fra i sali ferrici ed i sali dell' acido solfocianico. Si trova scritto nei trattati (3) che la reazione tra il cloruro ferrico ed il solfocianato potassico ha luogo il soluzione acquosa secondo la seguente equazione:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl \quad ,$$

con formazione di una sostanza molto solubile ed intensamente colorata in rosso, la quale allo stato solido corrisponde alla formola $(CNS)_6Fe_2 + 3H_2O$. Questo solfocianato ferrico non è, come si dice, completamente stabile in presenza dell'acqua, giacchè per azione della medesima viene sempre parzialmente decomposto, con separazione di un sale basico insolubile (4). È senza dubbio a questa decomposizione che deve ascriversi il fenomeno, constatato dal Vierordt (5), dello scoloramento che subiscono le soluzioni di questo sale per diluizione; i quozienti delle concentrazioni per i

(1) Ibid.

(2) E più tardi dall'Ostwald.

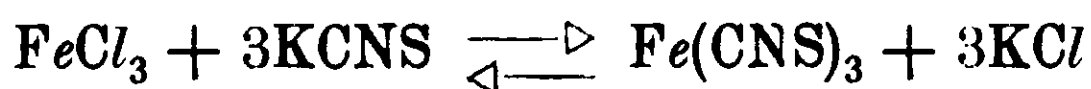
(3) Vedi Gmelin-Kraut, 3, 315; H. E. Roscoë e Schorlemmer. 522; Graham-Otto, 4 Aufl. II, 2, 1061.

(4) Vedi Beilstein, " Handb, d. Org. Ch. I, 1011.

(5) " Die Anwendung des Spectralapparates zur Phot. der Absorp. „ Tübingen 1873, pag. 64.

rispettivi coefficienti di estinzione, non si avvicinano ad un unico valoro costante o rapporto di assorbimento, ma accennano a questa decomposizione. Maggiore è la quantità di acqua che tiene disciolta una determinata quantità di solfocianato di ferro, maggiore è anche la quantità che di questo viene decomposto; il fenomeno è quello stesso come se il sale subisse per effetto dell'acqua una dissociazione idrolitica, uno sdoppiamento cioè nell'acido solfocianico libero e nell' ossido di ferro. Oltre a questo vi ha ancora un fatto, il quale contribuisce ad influire sulla intensità del colore delle soluzioni di solfocianato ferrico, e che era stato già osservato dal Gladstone (1) allorchè si accorse che per un determinato volume di soluzione contenente e cloruro ferrico e solfocianato potassico, giammai tutto il ferro era combinato all'acido solfocianico e viceversa. Prese quantità eguali dei due sali, egli osservò che il colore della soluzione veniva sempre aumentato tanto se si aggiungeva una quantità ognora crescente del sale ferrico, come se si aggiungevano quantità sempre maggiori del sale potassico.

Questo è quanto fino ad oggi è noto sull' argomento, e non è poco, giacchè tutto questo dà luogo facilmente al sospetto, che nella reazione sopra menzionata si abbia un caso di equilibrio chimico esprimibile colla equazione simbolica:

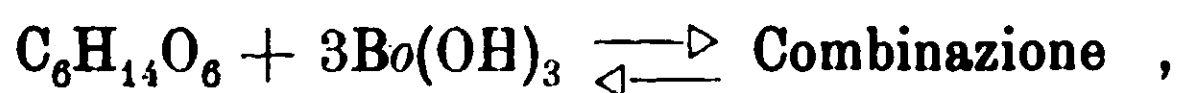
$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

e dove entri come condizione attiva l'acqua.

Questa reazione ricorda per analogia in modo sorprendente un altro caso di equilibrio chimico, che io ho fatto conoscere alcuni mesi or sono in una Memoria presentata alla R. Accademia dei Lincei (2), e che si stabilisce ogniqualvolta si mescolano soluzioni concentrate di acido borico e mannite. Ha luogo la formazione parziale di una sostanza acida, la quale è dissociata dall' acqua, precisamente come lo è il solfocianato ferrico. Dallo studio della conducibilità elettrica, proprietà fisica propria all'acido formatosi, ed in grado trascurabile propria all' acido borico ed alla man-

(1) Loco citato.

(2) Vedi Rendiconti 1890 e questa Gazzetta.

nite io potei dedurre in quelle soluzioni l'esistenza dell'equilibrio

$$C_6H_{14}O_6 + 3Bo(OH)_3 \rightleftharpoons \text{Combinazione} \quad ,$$

dove entra come condizione attiva l'acqua, applicando così per la prima volta la conducibilità elettrica a questo genere di studi.

È stata appunto questa analogia, che mi ha spinto allo studio della reazione fra il cloruro ferrico ed il solfocianato potassico in soluzione acquosa, nell'intento di confermare in una tale soluzione l'esistenza del solfocianato ferrico $Fe(CNS)_3$, ed approfittando di una proprietà fisica che questa sostanza possiede in alto grado, cioè il colore, portare così un nuovo contributo allo studio della meccanica chimica.

Due fatti mi spingono alla pubblicazione di questo lavoro che io giudico non ancora completo; prima di tutto il mio trasloco a Messina, il quale mi obbliga almeno momentaneamente ad interrompere questa ricerca, e poi la comparsa di un lavoro dei signori *Gerhard Krüss* ed *Hermann Moraht: Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden*, nel quale gli autori sono pervenuti a risultati sperimentali, ed a conclusioni, completamente differenti da quelle alle quali sono giunto io.

Questa ricerca è stata eseguita nel laboratorio chimico della R. Università in Bologna; mi è grato pertanto ringraziare pubblicamente il mio illustre maestro il Prof. Ciamician, il quale mi ha concesso il luogo ed i mezzi necessari.

Lo strumento da me adoperato nelle misure è lo spettro-fotometro di Hüfner (1) col mezzo del quale, corrispondentemente ad ogni gruppo di raggi di determinata rifrangibilità, si riesce con sufficiente esattezza a misurare la quantità di luce, che in generale viene assorbita nel passaggio attraverso alle sostanze colorate. Questa quantità di luce assorbita dipende naturalmente dallo spessore dello strato assorbente, o, ciò che Beer (2) ha dimostrato essere la medesima cosa, dalla concentrazione della sostanza colorante, senza per questo esservi proporzionale. Il rapporto però

(1) Zeitschrift für Physik Ch. III, 562.
(2) Pogg. 1852.

fra la quantità di luce che entra attraverso lo strato assorbente e quella che ne esce, è indipendente dalla intensità I della sorgente luminosa, e poichè l'assorbimento è esercitato da ogni strato elementare dello spessore assorbente, il fenomeno di questo assorbimento sarà determinato dalla equazione differenziale:

$$\frac{dI}{dx} = -kI$$

dove x rappresenta lo spessore (ovvero la concentrazione) dello strato, e $-k$ è un coefficiente il quale è caratteristico per ogni raggio di determinata lunghezza di onda e per ogni sostanza, della quale misura dunque il potere di assorbimento. L'integrazione di questa equazione conduce naturalmente ad una relazione logaritmica fra la frazione di luce non assorbita ed il coefficiente specifico k, il quale, se si passa nel calcolo ai logaritmi decimali, acquista un valore $\alpha = 0{,}4243k$ ed è misurato da $\alpha = \log. \frac{I'}{I}$ dove $\frac{I'}{I}$ è il rapporto fra la quantità di luce non assorbita da uno strato dello spessore di un centimetro, e la quantità di luce totale. Questo coefficiente di estinzione α è direttamente proporzionale alla quantità della sostanza colorata.

Nello strumento dell'Hüfner il valore di $\frac{I'}{I}$ e dato dal quadrato del coseno dell' angolo φ, del quale è necessario fare ruotare il nicol oculare per avere eguale intensità luminosa nelle due parti, la superiore e la inferiore, della fessura (1); il valore di α è dunque determinato direttamente col mezzo della relazione:

$$\alpha = -2 \log \cos \varphi \quad .$$

In riguardo al metodo sperimentale non ho nulla da fare osservare, essendomi io attenuto a quanto prescrive l' Hüfner nella sua Memoria, e credo di avere raggiunto in queste misure, le quali non sono delle più facili, una esattezza sufficiente. Il parallelepipedo di Schulz è stato trovato dello spessore di cent. 0,001

(1) Hüfner, loco citato.

la temperatura delle soluzioni che si esperimentavano oscillava fra i 20-25°.

È questo certamente uno sbalzo considerevole, il quale può anche talvolta rendere le misure, in questo genere di ricerche, illusorie; mi sono però convinto che, nei casi da me contemplati, una simile variazione nella temperatura non ha una influenza tanto funesta. La maggior parte delle misure sono state fatte nel campo rosso e taluna anche nella parte meno refrangibile del verde, servendomi, per stabilire ogni volta la posizione del campo osservato, della vite micrometrica del cannocchiale: i diaframmi opachi necessarii nell'oculare, a delimitare il campo da osservarsi furono fissati una volta per sempre col mezzo delle viti, e la loro posizione non venne cambiata durante tutto il corso delle misure. Allo scopo di determinare, in lunghezze di onda, le posizioni dello spettro in cui le misure vennero eseguite, io ho osservato nello strumento le posizioni della riga rossa del litio, di quella gialla del sodio e di quella verde del tallio (1), facendo coincidere ciascuna di queste righe coi termini dei due diaframmi, e notando in ciascun caso le posizioni del cannocchiale sulla scala. Vennero così determinati i numeri seguenti, dei quali il primo si riferisce al termine del campo verso il violetto, il secondo a quello verso la parte rossa dello spettro, ed accanto ho segnato anche la lunghezza di onda delle righe rispettive:

	Posizione del micrometro	Valori di λ della riga
Li	263 — 253	6705 (Thalèn)
Na	360 — 380	5892 (Thalèn)
Tl	488 — 508	5349 (Thalèn)

Le determinazioni fatte nel campo rosso furono eseguite nella posizione 310 del cannocchiale, e quelle fatte nel campo verde

(1) Nella fiamma della lampada Bunsen.

nella posizione 400. La determinazione delle lunghezze di onda corrispondenti a queste posizioni, mi è riuscita più facile perchè ho potuto servirmi della dispersione che, circa un anno addietro (1), trovai per lo spettroscopio di Krüss, il quale mi servì per lo studio degli spettri di emissione della ammoniaca, e per quello di assorbimento del Cloruro di Nitrosile. Riporto quì la parte della tabella che determinai allora per la regione dello spettro $\lambda = 6705 - 5349$:

Elemento	Posizione del micrometro	λ (Thalén)	Elemento	Posizione del micrometro	λ (Thalén)
Li	2049	6705	N*a* (2)	2699	5892
H	2141	6562	H*g*	2800	5788
Cd	2229	6438	H*g*	2823	5768
H	2417	6199	CO	3005	5608
Li	2497	6102	B*a*	3096	5535
H	2572	6021	T*l*	3355	5349

Se si comparano le posizioni del micrometro in questa tabella, con quelle della precedente, si osserva che differenze L*i*—N*a*, e N*a*—T*l* sono per le due scale rispettivamente proporzionali. Infatti si ha $\frac{650}{127} = 5,118$ e $\frac{656}{128} = 5,125$.

Data dunque la differenze fra le posizioni di una data riga del sodio sul micrometro del fotometro, si può calcolare, con esattezza sufficiente, la differenza corrispondente misurata sul micrometro dello spettroscopio, al quale si riferisce la seconda tabella, moltiplicando quella differenza per 5,118 nel caso che la riga cada nel campo $\lambda = 6705 - 5892$, e moltiplicandola per 5,125 nel caso in cui cada nel campo $\lambda = 5892 - 5349$.

Per conseguenza alla posizione 310 del cannocchiale del foto-

(1) Rendiconti della R. Acc. Lincei, 1889, pag. 910.

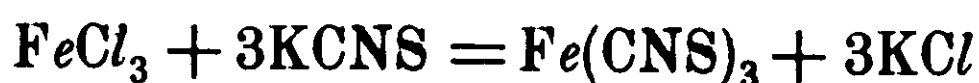
(2) Media delle due righe.

metro corrisponderà, in base alla prima tabella, il *campo rosso* compreso fra le posizioni 2443 — 2341 della scala del micrometro di Krüss, cioè in lunghezza di onda $\lambda = 6164 - 6288$, ed alla posizione 400 il *campo verde* compreso fra 2904 — 2801 cioè interpolando di nuovo $\lambda = 5694 - 5789$.

Poichè il maggior numero di determinazioni è stato fatto nel campo rosso, così tutti i valori di φ ed α, non segnati con asterisco, si intenderanno relativi a questo campo, riservando l'asterisco per quelle pochissime fatte nel campo $\lambda = 5694 - 5789$.

Cloruro ferrico e Solfocianato potassico.

La reazione fra il cloruro ferrico ed il solfocianato potassico, rappresentata dalla equazione:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

è un esempio di reazione tetràmolecolare nel senso di Van't Hoff, e per conseguenza la sua velocità, troppo grande naturalmente per potere venire apprezzata, dovrebbe essere stabilita dal noto sistema generale di equazioni (1):

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1C_1C_2C_3C_4 \quad ; \qquad -\frac{dC_2}{dt} = k_2C_1C_2C_3C_4 \quad ;$$

$$-\frac{dC_3}{dt} = k_3C_1C_2C_3C_4 \quad ; \qquad -\frac{dC_4}{dt} = k_1C_1C_2C_3C_4 \quad .$$

Indipendentemente però da qualsiasi considerazione relativa alla influenza del volume su questa velocità, si può coll' Ostwald (2) ed in conformità alla legge di Guldberg e Waage, classificare quella reazione, fra le reazioni di secondo ordine ed esprimerne la velocità colla equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B - x)$$

dove A rappresenta il numero di molecole di $FeCl_3$ contenute nella

(1) " Etudes de Dynamique chimique. Amsterdam. Vedi pag. 27.
(2) Lehrbuch, II, 627.

unità di volume, e B la massa attiva del solfocianato po assico, cioè il numero di $(KCNS)_3$ che si trovano presenti e possono quindi reagire colla quantità A del sale ferrico; x sta ad indicare rispettivamente la quantità di $FeCl_3$ e di $(KCNS)_3$ trasformata dopo un certo tempo trascorso. La condizione di esistenza quindi dell'equilibrio chimico:

$$FeCl + 3KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3KCl \quad ,$$

è data dalla equazione:

$$k(p - \xi)(q - \xi) = k^1\xi^2 \quad ,$$

dove ξ indica in ogni caso la quantità, per equivalenti, di sostanza trasformata.

Mi sono proposto di verificare questa equazione, eliminando la influenza decomponente dell' acqua sul solfocianato ferrico, collo studio di quelle soluzioni le quali contengono in eguali volumi eguali quantità di $Fe(CNS)_3$. È chiaro che stabilito in tal modo il valore ξ costante, le quantità molecolari $(p - \xi)$ e $(q - \xi)$ di cloruro ferrico e solfocianato potassico che nel sistema contemplato si equivalgono, dovranno stare fra loro come il numero di molecole di $FeCl_3$ e KCNS che reagiscono nella formazione del solfocianato di ferro, cioè come 1 : 3.

La soluzione fondamentale di $FeCl_3$ venne preparata sciogliendo 85 gr. di cloruro ferrico, sublimato in grosse masse cristalline, in 500 cc. di acqua e filtrando da una piccola quantità di residuo insolubile. 10 cc. di questa soluzione estratti con una pipetta graduata diedero all'analisi, precipitando con ammoniaca, gr. 0,8097 di Fe_2O_3 calcinato, corrispondenti a gr. 164,5 di cloruro ferrico per litro. In un' altra prova vennero portati 10 cc. della soluzione al volume di 50 cc. con acqua, e da 10 cc. della soluzione così diluita, si ottennero precipitando con nitrato di argento gr. 0,8526 di $AgCl$, corrispondenti a gr. 160,9 di cloruro ferrico per litro nella soluzione fondamentale. Il peso di $FeCl_3$ è 162,5. Questa soluzione fondamentale venne poi senz' altro diluita in un volume 10 volte maggiore in modo da avere una soluzione $\frac{n}{10}$ di $FeCl_3$, la quale è stata direttamente adoperata. La soluzione corrispondente

di KCNS (1) venne poi titolata col metodo di Volhard e portata ad un contenuto di 3(KCNS) in 10 litri (2).

Ogni soluzione di solfocianato ferrico da studiarsi venne stabilita, introducendo in un palloncino graduato un determinato numero di cc. delle due soluzioni di cloruro ferrico $\frac{n}{10}$ e solfocianato potassico $\frac{3n}{10}$ ed aggiungendo poi acqua sino ad avere un volume totale di 100 cc.; spesso vennero anche studiate soluzioni più diluite.

Nel seguente quadro si trova indicato ogni volta il numero dei cent. cubi delle due soluzioni di $FeCl_3$ e $(KCNS)_3$ messi in reazione; i valori di V indicano in cc. i volumi nei quali queste quantità dei due sali sono contenute, e sotto φ si trovano i valori dell' angolo di cui è stato girato il nicol oculare, espresso dalla media dei due angoli misurati da un lato e dall'altro del quadrante.

La parte intera indica il valore dell'angolo in gradi e la parte frazionaria i decimi del grado misurati coll'aiuto del nonio. Finalmente sotto α si trovano i rispettivi coefficienti di estinzione calcolati in base alla espressione

$$\alpha = -2 \log \cos \varphi \quad .$$

(1) Puriss. cristali. di Kahlbaum.

(2) 29,1 gr. di sale anidro per litro.

$5FeCl_3 + 5(KCNS)_3$	φ	α	$40FeCl_3 + 1(KCNS)_3$	φ	α
V = 100	64°,3	0,7258	V = 100	48°,1	0,3507
V = 150	49,0	0,3662	V = 150	40,0	0,2314
$5FeCl_3 + 4(KCNS)_3$			$4FeCl_3 + 5(KCNS)_3$		
V = 100	59,8	0,5968	V = 100	59,8	0,5968
V = 150	44,3	0,2906	V = 150	44,6	0,2950
$5FeCl_3 + 3(KCNS)_3$			$3FeCl_3 + 5(KCNS)_3$		
V = 100	54,4	0,4700	V = 100	54,6	0,4742
V = 150	39,7	0,2278	V = 150	40,5	0,2380
$5FeCl_3 + 2(KCNS)_3$			$2FeCl_3 + 5(KCNS)_3$		
V = 100	47,6	0,3424	V = 100	46,1	0,3182
$10FeCl_3 + 2(KCNS)_3$			$2FeCl_3 + 10(KCNS)_3$		
V = 100	54,6	0,4742	V = 100	54,2	0,4658
$20FeCl_3 + 2(KCNS)_3$			$2FeCl_3 + 20(KCNS)_3$		
V = 100	59,7	0,5942	V = 100	60,6	0,6180
$30FeCl_3 + 1(KCNS)_3$			$1FeCl_3 + 30(KCNS)_3$		
V = 100	48,2	0,3524	V = 100	48,9	0,3644
$60FeCl_3 + 1(KCNS)_3$			$1FeCl_3 + 60(KCNS)_3$		
V = 100	48,6	0,3592	V = 100	52,8	0,4370
$90FeCl_3 + 1(KCNS)_3$			$1FeCl_3 + 60(KCNS)_3$		
V = 100	50,2	0,3874	V = 100	53,2	0,4452
V = 150	41,5	0,2510	V = 150	41,1	0,2458

Osservando attentamente i valori dei coefficienti α dati in questo quadro, si osserva prima di tutto che il loro andamento è regolare. Preso un volume costante $= 100$ cc., si osserva che il coefficiente di estinzione cioè la quantità di solfocianato ferrico formatasi, è una funzione, abbastanza regolare, delle quantità di cloruro ferrico e solfocianato potassico disciolte.

Mano mano che aumenta per esempio la quantità di $FeCl_3$ per una quantità fissa di $(KCNS)_3$ si ha costantemente un aumento del valore di α, e questo aumento, notevole da principio, va poi mano mano dileguandosi, tantochè nelle soluzioni per es. le quali contengono rispettivamente le quantità:

$$30FeCl_3 + 1(KCNS)_3 \quad e \quad 90FeCl_3 + 1(KCNS)_3$$

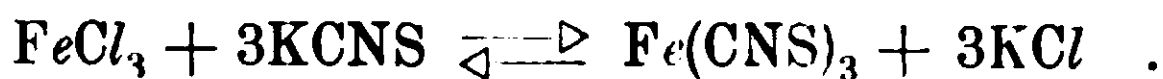
la differenza fra i coefficienti $\alpha = 0,3524$ ed $\alpha = 0,3874$ arriva solamente 0,035 per un aumento di 60 molecole di $FeCl_3$, mentre che nelle soluzioni contenenti rispettivamente per es.

$$5FeCl_3 + 2(KCNS)_3 \quad e \quad 10FeCl + 2(KCNS)_3$$

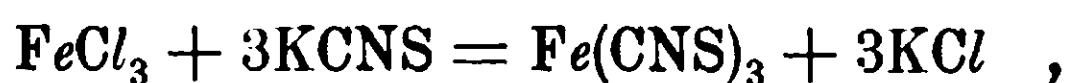
si ha una differenza di 0,1318 per un aumento di sole 5 molecole. Si osserva inoltre il fatto più importante che per le soluzioni le quali contengono rispettivamente le quantità:

$$pFeCl_3 + q(KCNS)_3 \quad e \quad qFeCl_3 + p(KCNS)_3$$

in un medesimo volume di acqua, si hanno coefficienti di estinzione i quali si possono considerare eguali, cioè la quantità di solfocianato ferrico che si è formata è la stessa. Questo dimostra che in quelle soluzioni realmente esiste la combinazione $Fe(CNS)_3$ e che la reazione fra i due sali sperimentati, a parte l' azione dell'acqua, può venire espressa dalla equazione simbolica:

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3KCl \quad .$$

La concordanza ora accennata, cessa però dall' essere soddisfacente nei casi nei quali si prese un eccesso troppo considerevole dell' uno ovvero dell' altro sale e precisamente comincia a cessare là, dove le soluzioni le quali contengono un eccesso di cloruro

ferrico subiscono, come venne accennato, aumenti assai piccoli, per ulteriori aggiunte di questo sale; mentre che soluzioni corrispondenti contenenti un eccesso di solfocianato potassico offrono corrispondentemente degli aumenti alquanto maggiori. Questa discordanza non inferma la conclusione; si deve osservare che essa ha luogo là dove l' eccesso di sale potassico arriva a 180—270 molecole, per ogni molecola di cloruro ferrico. Ora non è affatto escluso, anzi è assai probabile, che oltre al fatto chimico più generale che ha luogo nella reazione fra i due sali, per la massima parte secondo la solita eguaglianza

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl \quad ,$$

abbia luogo anche, per piccole quantità, qualche altro fenomeno chimico d' ordine secondario nel quale sia parte attiva, per es., il solfocianato potassico; in tal caso è chiaro che la presenza di un eccesso assai considerevole di questo sale deve portare per questo solo ad una differenza, senza che sia necessario ricorrere a qualsiasi altra spiegazione.

Contemporaneamente ho fatto anche una serie più numerosa di misure, prendendo anzichè le quantità di cloruro ferrico e solfocianato potassico che reciprocamente si equivalgono, quantità, in proporzione, deficienti di questo sale, allo scopo anche di provare la sensibilità del metodo. Queste misure si trovauo riunite nel quadro seguente :

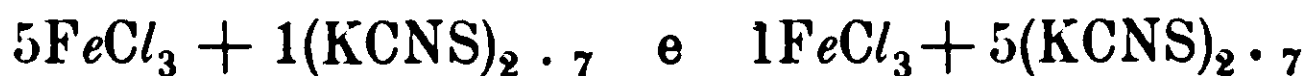
$5FeCl_3 + 5(KCNS)_{2 \cdot 7}$	φ	α	$20FeCl_3 + 2(KCNS)_{3 \cdot 3}$	φ	α
V = 100 V = 150 V = 200 V = 300 V = 400	64°, 0 46, 2 35, 8 49, 6• 36, 6•	0,7164 0,3196 0,1819 0,3767• 0,1908•	V = 100	60°,7	0,6208
			$2FeCl_3 + 20(KCNS)_{3 \cdot 3}$		
			V = 100	63,9	0,7132
$5FeCl_3 + 6(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$6FeCl_3 + 20(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100 V = 150 V = 200	67, 2 49, 5 38, 1	0,8234 0,3749 0,2081	V = 100 V = 150 V = 200	67,0 49,6 38,8	0,8163 0,3770 0,2164
$5FeCl_3 + 4(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$4FeCl_3 + 5(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100 V = 150 —	58, 7 45, 0 —	0,5696 0,3010 —	V = 100 V = 300 V = 400	58,7 44,1• 32,2•	0,5701 0,2876• 0,1451•
$5FeCl_3 + 3(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$3FeCl_3 + 5(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100 V = 150 V = 200 V = 300 V = 400	50, 8 34, 6 54, 2• 39, 4• 26, 0•	0,3942 0,1691 0,4658• 0,2239• 0,0927•	V = 100 V = 150 V = 200 V = 300 V = 400	51,3 35,2 54,2• 38,4• 26,3•	0,4076 0,1754 0,4658• 0,2117• 0,0948•
$5FeCl_3 + 2(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$2FeCl_3 + 5(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100 V = 150 V = 200	42, 7 60, 3• 49, 0•	0,2677 0,6109• 0,3661•	V = 100 V = 150 V = 200	43,4 60,4 46,7	0,2774 0,7127 0,3276
$5FeCl_3 + 1(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$1FeCl_3 + 5(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100 » V = 150 V = 200	32, 6 62, 5• 46, 2• 38, 6•	0,1522 0,6785• 0,3201• 0,2141•	V = 100 » V = 150 V = 200	29,5 56,5• 39,3• 26,3•	0,1206 0,5162• 0,2225• 0,0948•
$20FeCl_3 + 2(KCNS)_{2 \cdot 7}$			$2FeCl_3 + 20(KCNS)_{2 \cdot 7}$		
V = 100	56, 2	0,5094	V = 100	60,8	0,6234

L'osservazione attenta di queste misure ci fa vedere prima di tutto che i valori dei coefficienti di estinzione dello soluzioni $pFeCl_3 + q(KCNS)_{2\,.\,7}$ sono costantemente inferiori a quelli delle soluzioni corrispondenti $pFeCl_3 + q(KCNS)_3$. Questo era da prevedersi inquantochè essendo inferiori le quantità di solfocianato potassico contenute in quelle soluzioni, inferiori devono pure essere le quantità di solfocianato ferrico formato.

La differenza però non è così manifesta se si comparano le soluzioni corrispondenti :

$$pFeCl_3 + q(KCNS)_{2\,.\,7} \quad \text{e} \quad qFeCl_3 + p(KCNS)_{2\,.\,7} \quad .$$

Le prime di queste soluzioni, dove la differenza tra i valori di p q non è molto grande, offrono coefficienti di estinzione molto vicini. Dal solo esame di quelle soluzioni sarebbe dunque difficile il decidersi in favore del rapporto molecolare, pel solfocianato ferrico, 1 : 3, ovvero per quello 1 : 2,7, giacchè il metodo non è ancora sufficientemente sensibile. La cosa è però differente quando si prendono quantità maggiori dell'uno, o rispettivamente dell'altro sale. Per le soluzioni :

$$5FeCl_3 + 1(KCNS)_{2\,.\,7} \quad \text{e} \quad 1FeCl_3 + 5(KCNS)_{2\,.\,7}$$

si ha già una assoluta divergenza. Si vede dunque come il metodo si presta ad una determinazione sufficientemente esatta, purchè si comparino, come era anche da prevedersi, soluzioni corrispondenti piuttosto diverse tra loro.

Ho riportato le misure del quadro precedente anche per illustrare meglio il fatto della dissociazione del solfocianato ferrico per azione dell' acqua. Comparando per es. i coefficienti di estinzione della soluzione $5FeCl_3 + 5(KCNS)_{2\,.\,7}$ coi rispettivi volumi V, si ottengono i seguenti valori per i prodotti α V :

V	α . V	V	α . V	V	α . V
100	71,64	200	36,38	400	76,32*
150	47,94	300	113,01*	—	—

Questi prodotti α . V, anzichè essere costanti, accennano, col

loro rapido diminuire, al modo notevole nel quale il solfocianato ferrico viene decomposto.

Allume ferrico e solfocianato potassico.

Dopo di avere studiato il comportamento del cloruro ferrico col solfocianato potassico in soluzione acquosa mi ha interessato lo studio del comportamento di un altro sale ferrico, facile ad aversi allo stato puro, cioè del solfato doppio ferri-ammonico.

Il sale venne cristallizzato dall' acqua, ed alcuni dei cristalli, scelti, mi diedero all'analisi il seguente risultato:

Gr. 1,6519 di sale dettero gr. 0,2748 di Fe_3O_3

da cui si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$
Fe	11,64	11,62

La soluzione fondamentale, adoperata, conteneva la mezza molecola (1) in un volume di 10 litri, cioè un atomo di ferro, corrispondentemente alla soluzione $(KCNS)_3 = 10l$.

Ecco le misure fatte:

$5(^1/_2$Allume$) + 4(KCNS)_3$	φ	α	$4(^1/_2$Allume$) + 5(KCNS)_3$	φ	α
V = 100	40,1	0,2328	V = 100	44,1	0,2876
$10(^1/_2$Allume$) + 4(KCNS)_3$			$4(^1/_2$Allume$) + 10(KCNS)_3$		
V = 100	48,9	0,3644	V = 100	58,8	0,5713
$5(^1/_2$Allume$) + 5(KCNS)_3$					
V = 100	46,0	0,3164			

(1) In grammimolecole.

Come si vede nel caso dell' allume ferrico soluzioni corrispondenti :

$$pNH_4 . Fe(SO_4)_2 + q(KCNS)_3 \quad e \quad qNH_4 . Fe(SO_4)_2 + p(KCNS)_3$$

hanno coefficienti di estinzione completamente diversi. Non ho tardato a convincermi che, una delle ragioni principali di questa discrepanza consiste nella influenza perturbatrice del solfato ammonico. Si sa infatti che i sali doppi , propriamente detti (1), a differenza dei sali complessi si trovano nelle loro soluzioni acquose in uno stato maggiore o minore di dissociazione nei due sali semplici (2) ; si sa anzi di più che , per esempio , per il solfato doppio di rame ed ammonio , per l' allume ordinario , ed altri, questa decomposizione , è , nelle soluzioni diluite , completa (3). e con ogni probabilità è anche completa per l' allume di ferro nelle soluzioni da me sperimentate. Ora per far vedere come l' influenza del solfato ammonico possa condurre alla accennata discrepanza , ho ripetuto alcune delle misure fatte col cloruro ferrico , aggiungendo però alle soluzioni , quantità di solfato ammonico corrispondenti alle quantità di ferro impiegate :

$5FeCl_3 + 2(KCNS)_3 + (5(^1/_2(NH_4)^2SO)_4$	φ	α	$2FeCl_3 + 5(KCNS)_3 + 2(^1/_2(NH_4)^2SO_4)$	φ	α
V = 100	40°,9	0,2432	V = 100	43°,5	0,2788
$5FeCl_3 + 5(KCNS)_3 + (5(^1/_2(NH_4)^2SO_4)$					
V = 100	59,5	0,5891			

Confrontando i coefficienti di estinzione di queste soluzioni con quelli delle corrispondenti senza aggiunta di solfato ammonico (4),

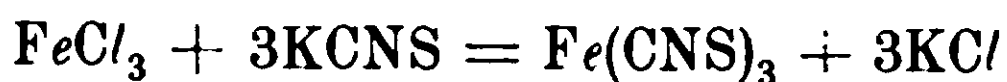
(1) Vedi Ostwald Zeit. f. Phy. Ch. III, 596.
(2) Graham, Marignac, N. Van de Wal, Rüdorff, Walden ed altri.
(3) Vedi Wl. Kistiakowsky, " Zeit. für Phy. Ch. VI. 103.
(4) Vedi pag. 73.

si osserva che l' influenza di questo sale si esercita nel senso di diminuire il valore assoluto di questi coefficienti, in una misura la quale dipende naturalmente dalla sua quantità.

Non sembra però che questa sia l' unica ragione della discrepanza osservata, la quale probabilmente sarà determinata anche da altri fattori, fra i quali il grado differente di dissociazione *elettrolitica* e sopratutto il numero differente degli *joni* contenuti nelle molecole dei solfati.

Risultati di Krüss e Moraht.

Nel lavoro già da me citato i signori G. Krüss ed H. Moraht (2) hanno studiato, collo spettroscopio a doppia fessura (3), i coefficienti di assorbimento delle soluzioni dei sali ferrici in presenza dei solfocianati solubili e sono arrivati alla conclusione che, per esempio la reazione fra il cloruro ferrico ed il solfocianato potassico non debba esprimersi colla ordinaria equazione:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

ma invece si compia nel modo espresso dell'altra

$$FeCl_3 + 12KCNS = Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 3KCl \quad ,$$

con formazione, se non si adoperi un difetto troppo considerevole di sale potassico, del sale doppio, che essi hanno potuto ottenere per evaporazione della soluzione allo stato solido, e le analisi del quale conducono alla formola $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$. Questo sale si presenta sotto forma di prismi, i quali sono insolubili nell'etere assolutamente anidro, ma che però trattati con etere umido si decompongono nel solfocianato alcalino che rimane indisciolto e nel solfocianato ferrico, che passa nell' etere completamente. Per dimostrare poi nelle soluzioni di $FeCl_3$ e KCNS l' esistenza di un tale sale doppio essi hanno studiato, collo spettroscopio i coefficienti di estinzione di una serie di soluzioni, le quali in uno stesso volume di acqua contenevano quantità sempre crescenti di

(1) Liebig's Annalen, **260**, 193.
(2) Metodo di Vierordt.

solfocianato potassico ed una costante quantità di cloruro ferrico. Essi hanno trovato che si raggiunge sempre un massimo di assorbimento, quando nelle soluzioni si sono aggiunte esattamente 12 molecole di solfocianato potassico per ogni molecola di cloruro ferrico. Riporto per esempio, alcune delle misure fatte dai signori Krüss e Moraht:

Quantità di soluzioni e acqua			Quantità di luce non assorbita	Coefficienti di estinzione (**)
c.c. di soluz. di $FeCl_3$ (*) (1 c.c. = 1 molec.)	c.c. di soluz. di KCNS (1 c.c. = 3 molec.)	c.c. di acqua		
1	1	18	0,50	0,30103
1	2	17	0,245	0,61084
1	3	16	0,13	0,88606
1	3,5	15,5	0,10	1,00000
1	3,9	15,1	0,088	1,05552
1	4	15	0,085	1,07059
1	5	14	0,085	1,07059
1	8	11	0,085	1,07059

(*) 1 c.c. conteneva gr. 0,00301 Fe.
(**) Osservati nella regione dello spettro $\lambda = 5892 - 5837$.

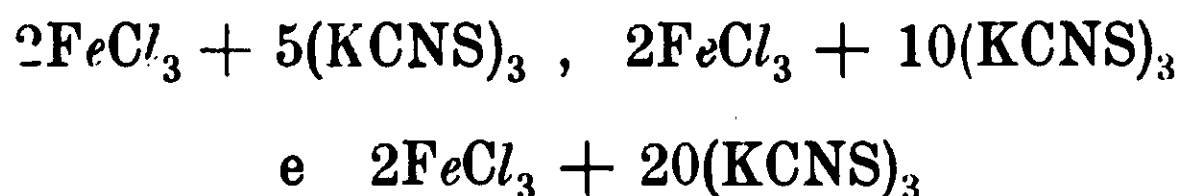
Gli autori conchiudono poi la loro ricerca colle seguenti parole:

" Aus dem Erwähnten ergiebt sich also, dass beim Versetzen
" von Ferrisalzen mit überschüssigem Rhodankalium stets das
" Doppelsalz mit neun Molekülen Kaliumrhodanid gebildet wird.
" Versetzt man einen Ueberschuss von Ferrisalz mit nur wenig
" Rhodankalium, so ist es vielleicht möglich, dass freies Ferri-
" rhodanid in der Lösung enthalten ist; wahrscheinlich ist dieses
" jedoch nicht, da die Doppelverbindungen des Rhodaneisens mit
" Alkalirhodaniden beständiger sind, als dieses selbst. Hätte sich
" dennoch Ferrirhodanid gebildet, und es wird weiter Rhodanid

" im Ueberschuss zu der Lösung gefügt, so entsteht jedenfalls
" das Doppelrhodanid mit neun Molekülen Rhodankalium. Dass
" das freie Ferrirhodanid neben Schwefelcyankalium nicht zu
" bestehen vermag, ist besonders deutlich durch folgenden Ver-
" such zu veranschaulichen. Verdünnt man eine Lösung von Ei-
" senrhodanid, die bei der Leichtigkeit der Darstellung von Rho-
" danwasserstoffsäure unschwer zu gewinnen ist, in einem Becherglase
" mit destillirtem Wasser so weit, dass nur noch eine schwach
" hellgelbe Färbung der Flüssigkeit sichtbar ist, und setzt dann
" eine concentrirte Rhodanalkalilösung hinzu, so tritt sofort die
" dunkelkirschrothe Färbung des Doppelrhodanides von der Formel
" $Fe(CNS)_3 . 9RCNS + 4H_2O$ auf. "

Ora se si comparano i risultati ottenuti da Krüss e Moraht con quelli ottenuti da me, e che si trovano compresi nel quadro a pag. 73 di questa Memoria, si vede che essi sono completamente differenti. Per le seguenti soluzioni, per es.

$$2FeCl_3 + 5(KCNS)_3 \ , \quad 2FeCl_3 + 10(KCNS)_3$$

$$e \quad 2FeCl_3 + 20(KCNS)_3$$

i coefficienti di estinzione offrono un aumento continuo, come dimostrano le cifre seguenti che mi piace di riportare:

0,3182 , 0,4658 , e 0,6180 ;

e questo aumento lo si ha malgrado che per una molecola di $FeCl_3$ si abbiano in soluzione rispettivamente 7,5 , 15, e 30 molecole di solfocianato potassico.

Tuttavia io non sono rimasto pago di queste cifre, ma ho fatto una nuova serie di misure, aumentando successivamente le quantità di KCNS come hanno fatto Krüss e Moraht, ed operando in soluzioni le quali contenevano la medesima quantità di ferro, per uno stesso volume, di quelle esperimentate dai suaccennati autori; fra parentesi accanto a V, ho segnato per ciascuna soluzione, il rapporto di $(KCNS)_3 : FeCl_3$:

2,98FeCl_3 +5,36$(KCNS)_3$	φ	α	2,98FeCl_3 +16,08$(KCNS)_3$	φ	α
(1,8) V = 100 V = 200	55°,2 28,8	0,4890 0,1146	(5,4) V = 200 V = 300	43°,3 55,0*	0,2758 0,4828*
2,98FeCl_3 +10,72$(KCNS)_3$			2,98FeCl_3 +13,40$(KCNS)_3$		
(3,6) V = 100 V = 200 V = 300	05,3 38,5 51,1*	0,7574 0,2129 0,4300*	(4,5) V = 100 V = 200 V = 300	66,6 42,1 53,5	0,8022 0,2592 0,4512*
2,98FeCl_3 +26,8$(KCNS)_3$			2,98FeCl_3 +53,6$(KCNS)_3$		
(9) V = 100 V = 200 V = 300	71,8 49,2 62,9*	1,0108 0,3696 0,6830*	(18) V = 100 V = 200 —	76,5 56,5 —	1,2636 0,5161 —

Una analoga serie di misure è stata fatta pure con soluzioni di allume ferriammonico, al quale gli autori attribuiscono un comportamento simile a quello del cloruro ferrico. Anche queste misure, come quelle del quadro precedente, sono completamente in disaccordo coi risultati di Krüss e Moraht; i valori di α aumentano continuamente se per ogni molecola di Allume ferrico si prendono rispettivamente 9, 12, 15, ovvero 21 molecole di KCNS:

2,60$^1/_2$Allume +7,8$(KCNS)_3$	φ	α	2,60$^1/_2$Allume +13,0$(KCNS)_3$	φ	α
(3) V = 100	45°,8	0,3134	(5) V = 100	57°,5	0,5396
2,60$^1/_2$Allume +12,4$(KCNS)_3$			2,60$^1/_2$Allume +18,2$(KCNS)_3$		
(4) V = 100	52,7	0,4350	(7) V = 100	62,6	0,6742

Ma riesce invero difficile la spiegazione di questa completa discrepanza fra i risultati dei signori Krüss e Moraht, ed i miei;

probabilmente vi ha contribuito, in certa parte, il principio di misura fotometrica del Vierordt, da essi adoperato, ed il qual principio è imperfetto, perchè non egualmente rigoroso come quello della polarizzazione che serve di base allo strumento dell'Hüfner; per una parte poi ancora maggiore può avervi contribuito il fatto che quegli autori hanno limitato le loro misure ad un campo dello spettro, $\lambda = 5892 - 5837$, dove per le soluzioni contenenti maggiori quantità di solfocianato l'assorbimento è assai considerevole (1). Gli autori stessi avevano preveduto questo inconveniente quando scrissero in una nota a pie' di pagina (2) della loro memoria:

" Allerdings ist zu bemerken, dass sich die letztere Schlussfol-
" gerung gerade auf jene Messungen stützt, welche die geringsten
" übrigbleibenden Lichtstärken ergeben. "

Io sono convinto che essi rifaranno le loro misure in un campo rosso dello spettro dove l'assorbimento sia inferiore, ovvero anche nel medesimo campo, ma adoperando invece soluzioni più diluite arriveranno ai miei risultati.

Indipendentemente da questa discrepanza nei risultati sperimentali, devo però far osservare che io non posso associarmi alle conclusioni teoriche ed alle considerazioni che gli autori fanno, e che ho già riportato integralmente. In generale quello che si può separare da una soluzione non rappresenta sempre ciò che vi era disciolto; anzi forse il più delle volte è vero perfettamente l'opposto. Il sale $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$ che i signori Krüss e Moraht hanno ottenuto allo stato solido, non dimostra dunque, che questo sale esisteva nelle soluzioni dalle quali venne separato. Del resto nessuno vorrà attribuire a questo sale le proprietà di un sale complesso, giacchè gli stessi autori hanno riconosciuto che esso sale viene completamente decomposto anche da una quantità piccola di acqua, come quella che può essere contenuta nell'etere non secco. Questo sale doppio non solo dunque non può esistere nelle soluzioni acquose di cloruro ferrico e solfocianato potassico, come i signori Krüss e Moraht affermano, ma non esiste diffatto nemmeno nelle soluzioni proprie.

(1) Vedi il quadro riportato a pag. 81 di questa Memoria.

(2) Pag. 201.

L'esperienza poi che gli autori citano per dimostrare che il solfocianato ferrico non può esistere in soluzione accanto a quello potassico, dimostra invece perfettamente l'opposto, quando prese soluzioni del sale doppio, e diluite con acqua fino a quasi scoloramento, si trova poi che una ulteriore aggiunta del solfocianato potassico fa ricomparire la tinta rossa. È ben naturale che lo stesso fenomeno abbia luogo se si adoperano soluzioni di ossido di ferro nell'acido solfocianico, tantopiù inquantochè essendo questo acido, e con ogni probabilità anche il suo sale di potassio, in soluzioni diluite in gran parte dissociato negli joni, l'aggiunta di KCNS equivale ad aumentare la massa attiva del jone $\bar{C}NS$, che più direttamente prende parte alla reazione.

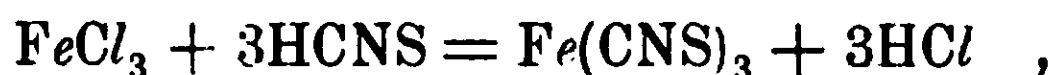
Cloruro ferrico ed acido solfocianico.

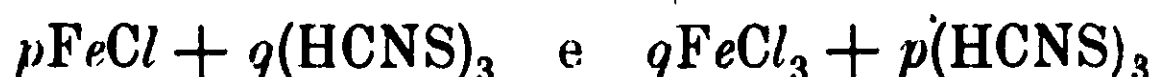
In relazione ai miei risultati sulla reazione che ha luogo, in soluzione acquosa, fra il cloruro ferrico ed il solfocianato potassico, ho studiato anche, collo stesso metodo, il comportamento dell'acido solfocianico; ed ho stabilito prima di tutto una analoga serie di misure le quali si trovano riunite nel seguente quadro. In questo si trovano notati, per ciascun caso, il numero dei centimetri cubici di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido solfocianico, la quale venne preparata decomponendo il solfocianato di piombo coll' acido solfidrico; titolando poi col metodo di Volhard venne portata al contenuto di HCNS (1) in 10 litri.

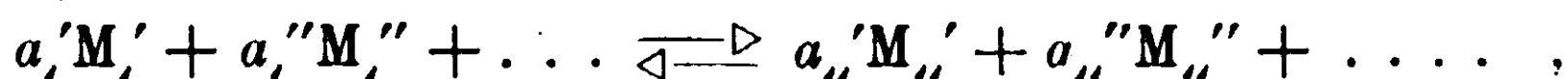
(1) Grammi-molecole.

$15HCNS + 5FeCl_3$	φ	α	$15HCNS + 5FeCl_3$	φ	α
V = 100	69°,7	0, 9196	V = 200	47°,8	0, 3456
V = 200	58, 1	0, 5540	V = 300	34, 7	0, 1712
$12HCNS + 5FeCl_3$			$15HCNS + 4FeCl_3$		
V = 100	66, 5	0, 7986	V = 100	67, 1	0, 8198
V = 150	54, 3	0, 4678	V = 150	54, 6	0, 5186
V = 200	43, 8	0, 2832	V = 200	43, 8	6, 2832
$9HCNS + 5FeCl_3$			$15HCNS + 3FeCl_3$		
V = 100	60, 6	0, 6180	V = 100	61, 5	0, 6428
V = 150	46, 7	0, 3276	V = 150	48, 7	0, 3610
V = 200	35, 9	0, 1830	V = 200	38, 1	0, 2082
$6HCNS + 5FeCl_3$			$15HCNS + 2FeCl_3$		
V = 100	51, 8	0, 4174	V = 100	56, 3	0, 5116
V = 150	37, 0	0, 1960	V = 150	42, 7	0, 2676
$4HCNS + 10FeCl_3$			$30HCNS + 1{,}33FeCl_3$		
V = 100	49, 0	0, 3662	V = 100	55, 8	0, 5004
$6HCNS + 10FeCl_3$			$30HCNS + 2FeCl_3$		
V = 100	58, 3	0, 5590	V = 100	64, 5	0, 7320

Dall'esame dei coefficienti di estinzione riportati in questo quadro, si vede come in apparente contraddizione colla eguaglianza

$$FeCl_3 + 3HCNS = Fe(CNS)_3 + 3HCl \quad ,$$

in generale le quantità $FeCl_3$ ed $(HCNS)_3$ non si equivalgono reciprocamente. Infatti osservando i coefficienti di estinzione delle soluzioni corrispondenti

$$pFeCl + q(HCNS)_3 \quad e \quad qFeCl_3 + p(HCNS)_3$$

si trovano che i valori α sono notevolmente diversi; sono dunque anche diverse le quantità di solfocianato ferrico che si formano. Cercando di dare ragione di questo fatto, in apparente contraddizione alla legge di Guldberg e Waage, sarà bene anzituttto esaminare in quali casi l' andamento dei fenomeni chimici presenta una eccezione a quella legge. È stato dimostrato dal Van't Hoff (1), come anche indipendentemente da qualsiasi altra azione secondaria o disturbatrice, debbono, in certi casi, presentare eccezioni alla legge di Guldberg e Waage quelle reazioni le quali avvengono in soluzione fra elettroliti. La ragione di questo comportamento (2) è quella stessa la quale porta in generale a delle eccezioni per tutte le proprietà molecolari di queste sostanze. Dato un sistema in equilibrio di corpi in soluzione (3), espresso in generale dal simbolo:

$$a_{,}'M_{,}' + a_{,}''M_{,}'' + \ldots \rightleftharpoons a_{,,}'M_{,,}' + a_{,,}''M_{,,}'' + \ldots\ldots ,$$

dove a indica il numero delle molecole ed M la formola chimica; indicando con $C_{,}$ .... e con $C_{,,}$ .... rispettivamente le concentrazioni, cioè anche le pressioni osmotiche, dei differenti corpi, l'equilibrio del sistema sarà regolato in generale dalla equazione

$$\sum(a_{,,} \log C_{,,} - a_{,} \log C_{,}) = cost.$$

(1) Zeitschr. für physikal. Chem. I, 481

(2) Più recentemente Arrhenius ha pubblicato la sua Memoria " Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten. Vedi Zeitsch. f. phy. Ch. V, 1.

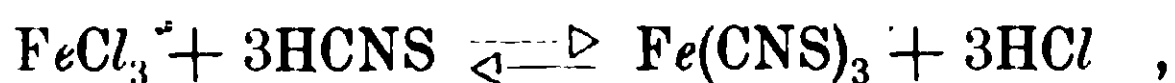
(3) Le medesime considerazioni valgono naturalmente anche se si tratta dello stesso gazoso.

la quale non è altro che una forma logaritmica della legge di Guldberg e Waage.

Per il caso degli elettroliti, ed, in generale, se le singole pressioni osmotiche dei corpi assumono valori i volte maggiori dei valori corrispondenti ai pesi molecolari, la equazione di Guldberg e Waage diventa:

$$\sum(a_{,,} i_{,,} \log C_{,,} - a_{,} i_{,} \log C_{,}) = \text{cost.}$$

La verificazione sperimentale di questa eguaglianza implica innanzi tutto, nel caso del sale ferrico ed acido solfocianico, la conoscenza dei valori i relativi ai quattro corpi che fanno parte del sistema. Ora questi valori tanto per il cloruro, quanto per il solfocianato di ferro non sono conosciuti. Il cloruro ferrico è, nelle sue soluzioni acquose, in parte cospicua, dissociato in acido cloridrico ed in ossido di ferro allo stato cosidetto colloidale, come lo dimostrano l' azione che questo sale esercita sulla velocità di inversione dello zucchero, e le ricerche di G. Wiedemann (1) sul potere magnetico di quelle soluzioni, lo studio della conducibilità elettrica delle quali non porta per conseguenza a nessuna conclusione sul valore di i. Per il solfocianato ferrico non esistono, per quanto mi consta, ricerche sperimentali, ma è da prevedersi che le conclusioni di tali ricerche sarebbero altrettanto infruttuose. Non per questo però io ho voluto distogliermi dalle osservazioni, e, considerando che l'acido solfocianico ed il cloridrico sono, nelle soluzioni molto diluite, dissociati per la maggior parte e quasi nell' egual grado, ho tentato di vedere se mi riusciva di trovare sperimentalmente un valore di i, tale da permettermi per il fenomeno

$$FeCl_3 + 3HCNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3HCl \quad ,$$

indipendentemente dalla influenza decomponente dell' acqua, una espressione matematica. A questo scopo ho fatto le seguenti misure:

(1) Vedi Ostwald, " Lehrbuch der allg. Chemie. "

	φ	α		φ	α
$12(HCNS)_{0·9} + 5FeCl_3$			$15(HCNS)_{0·9} + 4FeCl_3$		
V = 100	63°,7	0,7070	V = 100	65°,7	0,7448
V = 150	49,8	0,3204	V = 150	50,7	0,3968
V = 200	38,9	0,2178	V = 200	39,9	0,2302
$9(HCNS)_{0·9} + 5FeCl_3$			$15(HCNS)_{0·9} + 3FeCl_3$		
V = 100	58,1	0,5540	V = 100	59,5	0,5890
V = 150	44,2	0,2890	V = 150	46,2	0,3196
V = 200	34,8	0,1712	V = 200	36,8	0,1930
$6(HCNS)_{0·9} + 5FeCl_3$			$15(HCNS)_{0·9} + 2FeCl_3$		
V = 100	49,6	0,3768	V = 100	50,8	0,3986
V = 150	36,3	0,1878	V = 150	38,1	0,2082
$6(HCNS)_{0·9} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{9·0} + 2FeCl_3$		
V = 100	55,3	0,4894	V = 100	63,3	0,6949
$6(HCNS)_{0·8} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{0·8} + 2FeCl_3$		
V = 100	53,2	0,4452	V = 100	62,0	0,6568
$6(HCNS)_{1·1} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{1·1} + 2FeCl_3$		
V = 100	60,9	0,6262	V = 100	64,7	0,7384
$6(HCNS)_{1·2} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{1·2} + 2FeCl_3$		
V = 100	63,3	0,6949	V = 100	65,8	0,7746
$6(HCNS)_{1·3} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{1·3} + 2FeCl_3$		
V = 100	65,4	0,7612	V = 100	66,2	0,7882
$6(HCNS)_{1·4} + 10FeCl_3$			$30(HCNS)_{1·3} + 2FeCl_3$		
V = 100	67,0	0,8162	V = 100	67,3	0,8270

$3(HCNS)_{1 \cdot 4}$ $+ 20FeCl_3$	φ	α	$60(HCNS)_{1 \cdot 4}$ $+ 1FeCl_3$	φ	α
V = 100	53°,7	0,4554	V = 100	58°,3	0,5590
$3(HCNS)_{1 \cdot 5}$ $+ 20FeCl_3$			$60(HCNS)_{1 \cdot 5}$ $+ 1FeCl_3$		
V = 100	54,8	0,4786	V = 100	58,7	0,5688
$3(HCNS)_2$ $+ 5FeCl_3$			$15(HCNS)_2$ $+ 1FeCl_3$		
= 6HCNS $+ 5FeCl_3 = 100$	52,3	0,4272	V = 100	52,5	0,4312
$12(HCNS)_2$ $+ 5FeCl_3$			$15(HCNS)_2$ $+ 4FeCl_3$		
V = 200 V = 300	57,4 44,5	0,5372 0,2936	= 15HCNS $+ 2FeCl_3 = 100$ = 15HCNS $+ 2FeCl_3 = 150$	56,3 42,7	0,5116 0,2676
$6(HCNS)_2$ $+ 5FeCl_3$			$15\ (HCNS)_2$ $+ 2FeCl_3$		
= 12HCNS $+ 5FeCl_3 = 100$	66,5	0,7986	= 30HCNS $+ 2FeCl_3 = 100$	64,5	0,7320
$9(HCNS)_2$ $+ 5FeCl_3$			$15(HCNS)_2$ $+ 3FeCl_3$		
V = 200	52,6	0,4332	V = 200	52,1	0,4232
$3(HCNS)_2$ $+ 10FeCl_3$			$30H(CNS)_2$ $+ 1FeCl_3$		
V = 100	58,6	0,5664	V = 100	56,6	0,5186
$12(HCNS)_{1 \cdot 8}$ $+ 5FeCl_3$			$15(HCNS)_{1 \cdot 8}$ $+ 4FeCl_3$		
V = 200	56,3	0,5116	V = 200	56,0	0,5048

Esaminando attentamente le misure date in questo quadro si vede come le quantità $iFeCl_3$ e $i(HCNS)_3$ che reciprocamente dovrebbero sostituirsi (1), non sono soddisfatte per valori di i compresi fra 0,9 — 1,5; infatti se si osservano i valori dei coefficienti di estinzione delle soluzioni corrispondenti, si vede subito che i primi valori di α della colonna a destra, sono maggiori di quelli della colonna a sinistra, indicando un assorbimento maggiore per quelle soluzioni che contengono l'eccesso di acido solfocianico. Le differenze diminuiscono poi mano mano che aumentano i valori di i assunti, è corrispondentemente al valore $i = 2$ hanno già cambiato segno. Si può pertanto ritenere che un valore di i, dato che esista, deve essere compreso fra 1,5 — 2 ed osservando l'andamento delle differenze fra gli α di destra e quelli di sinistra si acquista la convinzione che *approssimativamente* un tal valore possa ritenersi eguale a 1,8.

Infatti se si osserva il quadro si ha, entro il limite degli errori, identità di assorbimento per le soluzioni $12(HCNS)_{0.9} + 5FeCl_3$ e $30(HCNS)_{0.9} + 2FeCl_3$, le quali non sono poi altro che le corrispondenti $6(HCNS)_{1.8} + 5FeCl_3$ e $15(HCNS)_{1.8} + 2FeCl_3$. Dalla serie seguente di valori φ determinata per le soluzioni:

in 100 cc.	φ
$60(HCNS)_{1.5} + 1FeCl_3$	$58^0,6$
$60(HCNS)_{1.4} + 1FeCl_3$	58 ,3
$30(HCNS)_2 + 1FeCl_3$	56 ,6

si può, per interpolazione, calcolare che per una soluzione $30(HCNS)_{1.8} + 1FeCl_3$, e per $V = 100$, il valore di φ non può, in ogni caso, essere superiore a $56^0,0$; ora la soluzione corrispondente $3(HCNS)_{1.8} + 10FeCl_3$ non è altro che l'altra $6(HCNS)_{0.9} + 10FeCl_3$ per la quale, corrispondentemente ad un volume $V = 100$, si è trovato $\varphi = 55^0,3$. Così pure dalla medesima serie di determinazioni si può calcolare il valore di φ per una soluzione $45(HCNS)_{1.8} + 1FeCl_3$ e si ha $\varphi = 58^0,1$. Per la soluzione corri-

(1) Anche nella applicazione della legge di Guldberg e Waage a questo fenomeno mi sono attenuto allo stesso concetto della massa attiva.

spondente $3(HCNS)_{1,8} + 15FeCl_3$ una determinazione diretta mi ha dato $\varphi = 57^0,8$.

Indicando dunque con C_{FeCl_3} e con $C_{(HCNS)_3}$ le concentrazioni rispettivamente, molecolari e trimolecolari del cloruro ferrico e dell'acido solfocianico nel sistema contemplato, si può ritenere che la formazione, da queste sostanze, di una quantità *determinata e costante* di solfocianato ferrico, in soluzione in una *determinata* quantità di acqua, sia con una certa approssimazione rappresentabile dalla equazione:

$$C_{FeCl_3} \times 1,8C_{(HCNS)_3} = \text{cost.} \quad ,$$

il che è quanto dire: " *Se la massa attiva del cloruro ferrico si pone eguale ad uno, quella dell' acido solfocianico è uguale a circa 5,4.* "

Sulla interpretazione di questo fatto non credo di potere per ora trarre delle conclusioni. Non mi sembra che il coefficiente 1,8 possa esprimere un valore possibile del coefficiente *i* nel senso di Van't Hoff, tanto più che per la reazione fra il solfocianato potassico ed il cloruro ferrico io sono giunto a risultati normali (1). Io ritengo invece che in buona parte questa deviazione dalla legge di Guldberg e Waage sia da attribuirsi allo stato anormale nel quale si trovano le soluzioni acquose dei sali ferrici, i quali sono dissociati idroliticamente nell' acido e nell' ossido. Non è dunque improbabile che l' azione di un acido energico, come il solfocianico, possa essere *attiva* anche nella reazione più complessa, e dare luogo così alla osservata anomalia. Alla dimostrazione però di tutto questo, occorrono quelle ricerche ulteriori, che il mio trasloco non mi permette momentaneamente di continuare.

Lo studio della reazione fra l' acido solfocianico ed il solfato doppio ferriammonico, mi ha condotto naturalmente a dei risultati ancora più complessi. Credo inutile di riportare quì le misure

(1) Non è detto che una serie più numerosa di misure non possa stabilire, anche in questo caso, un valore di *i* più approssimato del mio; questo valore deve però essere in ogni caso assai vicino all'unità.

relative; mì limito solamente ad accennare, che anche per l'acido solfocianico, come era da attendersi, il solfato di ammoniaca ha una influenza perturbatrice, come si rileva per es. dalle seguenti misure:

$12(HCNS)_{0,9}$ $+5FeCl_3$ $+5(^1/_2(NH_4)_2 SO_4)$	φ	α	$15(HCNS)_{0,9}$ $+5FeCl_3$ $+4(^1/_2(NH_4)_2 SO_4)$	φ	α
V = 100	60°,9	0,6262	V = 100	61°,7	0,6482
$9(HCNS)_{0,9}$ $+5FeCl_3$ $+5(^1/_2(NH_4)_2 SO)_4$			$15(HCNS)_{0,9}$ $+3FeCl_3$ $+3(^1/_2(NH_4)_2 SO_4)$		
V = 100	53,3	0,4472	V = 100	58,0	0,5516
$6(HCNS)_{0,9}$ $+5FeCl_3$ $+5(^1/_2(NH_4)_2 SO)_4$			$15(HCNS)_{0,9}$ $+2FeCl_3$ $+1(^1/_2(NH_4)_2 SO_4)$		
V = 100	43,9	0,2846	V = 100	50,0	0,3986
$15(HCNS)_{0,9}$ $+5FeCl_3$ $+50(^1/_2NH_4)_2 SO_4)$			$15(HCNS)_{0,9}$ $+6FeCl_3$ $+25(^1/_2(NH_4)_2 SO_4)$		
V = 100	43,6	0,2804	V = 100	51,6	0,4136

Ho fatto anche alcune osservazioni sul comportamento delle soluzioni di ossido ferrico nell'acido solfocianico, con eccesso maggiore o minoro di questo acido. La soluzione fondamentale fu ottenuta sciogliendo dell' ossido di ferro, calcinato e polverizzato, nell' acido solfocianico decimo-normale; essa conteneva gr. 0,0414 di Fe_2O_3 pèr un volume di 100 ce.. Diluendo questa soluzione, V = 100, *con acqua,* si ebbero i seguenti risultati:

V	φ	α	V	φ	α
150	74°,9	1,1684	300	57°,8	0,5468
200	68 ,7	0,8796	400	47 ,8	0,3456
250	62 ,5	0,6712	—	—	—

Diluendo invece la soluzione medesima con *acido solfocianico* decimo-normale si ebbero risultati differenti:

V	φ	α	V	φ	α
150	75°,7	1,2146	300	64°,5	0,7320
200	72 ,3	1,0342	400	58 ,1	0,5540
250	68 ,6	0,8758	600	49 ,7	0,3786

Se si comparano i lavori di α delle soluzioni corrispondenti nelle due tabelle, si osserva prima di tutto che le soluzioni le quali vennero diluite con acido solfocianico, contengono costantemente quantità notevolmente superiori di solfocianato ferrico.

Facendo inoltre i prodotti dei valori di α della prima tabella per i corrispondenti valori di V, si ottiene una serie i cui termini accennano ad una diminuzione coll'aumentare del volume:

V	α . V	V	α . V	V	α . V
150	175,3	250	167,8	400	138,2
200	175,9	300	164,0	—	—

Questo risultato, il quale si ottiene dunque in presenza di un

eccesso considerevole di acido solfocianico, dimostra vieppiù quale sia l'*azione decomponente* dell'acqua.

In secondo luogo, se si fanno i prodotti dei coefficienti di estinzione della seconda tabella per i volumi rispettivi, si trova che i valori di α V, invece di diminuire, accennano ad un aumento costante coll' aumentare della quantità della soluzione $\frac{n}{10}$ di acido solfocianico aggiunta :

V	α . V	V	α . V	V	α
150	192,2	250	218,9	400	221,6
200	206,8	300	219,6	600	227,2

Questo secondo risultato dimostra quale sia l'*azione attiva* dell'acido solfocianico.

In entrambi poi i due casi, l' andamento dei valori α . V serve ad illustrare maggiormente i risultati contenuti in questa Memoria.

Messina. Laboratorio Chimico della R. Università.

Sulla costituzione del cimene;

di M. FILETI.

(*Giunta il 30 maggio 1891*).

Il fatto recentemente annunziato da Widman (1) non avrà non potuto destare un sentimento di sorpresa nei chimici che , dietro esperienze concordi di eminenti scienziati. ammettevano nel cimene l' esistenza del propile normale. Io , che sono tra coloro i quali negli ultimi anni si sono occupati di composti cuminici e cimenici,

(1) Berichte 1891, **24**, 439.

mi proposi di ripetere le esperienze del Widman, non perchè mettessi in dubbio l'abilità ed esattezza di lui nello sperimentare, che anzi da lungo tempo ho riconosciuto ed apprezzato, ma per constatare da me stesso che è erronea l' ipotesi sin'ora ammessa.

Cominciai colla preparazione della *p*-metilpropilbenzina, ed avendola trovata diversa dal cimene, come Widman ha annunziato, tralasciai di ripetere la sintesi del cimene.

Secondo le prescrizioni di Fittig, Schäffer e König (1) feci agire un miscuglio di gr. 50 di *p*-bromotoluene e gr. 45 di bromuro di propile sopra gr. 23 di sodio in presenza di etere (gr. 100), riunì il prodotto di due operazioni, filtrai, separai l' etere per distillazione, raccolsi la parte bollente a 150-200^0, la scaldai con sodio in apparecchio a ricadere e la sottoposi a distillazione frazionata, con che ottenni gr. 32 di *p*-metilpropilbenzina bollente a 182-184^0, per la massima parte a 183^0 (colonna nel vapore) alla pressione ridotta a zero di 730,35 mm.

Gr. 15 dell' idrocarburo furono sciolti in gr. 75 di acido solforico concentrato, il liquido neutralizzato con carbonato di bario e il prodotto cristallizzato diverse volte dall' acqua: ebbi facilmente allo stato puro il sale baritico dell'α-acido. Per purificare il β-sale trattai le porzioni ricavate dallo svaporamento delle acque madri con alcool assoluto freddo che scioglie di preferenza il β-sale, svaporai il liquido alcoolico e sul residuo ripetei altre volte lo stesso trattamento; finalmente cristallizzai dall' acqua l' ultimo residuo. Ottenni in questo modo gr. 15 di α-sale, gr. 3 di β-sale, oltre a porzioni intermedie ricche in β-sale ma che non curai di purificare.

L' α-*p*-metilpropilbenzolsolfato baritico fornì all'analisi, eseguita sulla 1ª e 3ª porzione, i seguenti risultati:

I. gr. 0,8860 di sale perdettero a 150^0 gr. 0,0282 di acqua e diedero gr. 0,3563 di solfato baritico;

II. gr. 0,5431 di sale perdettero a 150^0 gr. 0,0170 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$
Acqua	3,18	3,13	3,09
Bario	23,63	—	23,58

(1) Annalen **149**, 334 e **144**, 277.

Il β-sale contiene invece quattro molecole d'acqua di cristallizzazione :

I. gr. 0,3254 di sale perdettero a 110° gr. 0,0361 di acqua;
II. gr. 0,3073 di sale diedero gr. 0,1112 di solfato baritico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$
Acqua	11,09	—	11,34
Bario	—	21,27	21,57

Questi risultati confermano pienamente quelli di Widman : il cimene non contiene il propile normale, ma è invece un isopropilderivato. Non si comprende davvero come, fondandosi su fatti sperimentali così semplici, abbia potuto essere ammessa e confermata poi da valenti sperimentatori, l'esistenza del propile normale nel cimene; a Widman spetta il merito di avere eliminato tale errore dalla scienza e di aver tolto ogni base alle pretese trasformazioni del gruppo propilico nelle serie cuminica e del cimene.

Invero, il fatto che un derivato p. e. del cimene (in allora propilico) si trasformava in uno dell'acido cuminico (isopropilico), io lo enunciavo dicendo che, in conseguenza di certe trasformazioni, p. e. del CH_3 in COOH, il gruppo propile normale in posizione para si cambiava in isopropile; con ciò non facevo nessuna nuova ipotesi, ammettevo soltanto con tutti i chimici il propile normale nel cimene e l'isopropile nell'acido cuminico. Widman invece era ricorso ad una ipotesi nuova, che cioè certi gruppi in posizione para relativamente a un propile lo *predispongano* alla formazione del propile normale, e certi altri alla formazione dell'isopropile. Questa ipotesi oggi non ha più ragione di essere perchè, come lo stesso Widman dice benissimo nella sua recento memoria, tali trasposizioni non hanno luogo. Egli dovrà quindi spiegare in altro modo le reazioni nelle quali, secondo lui, si formano contemporaneamente un derivato propilico normale e uno isopropilico per trasposizione interna nel gruppo propile, come

p. e. la nitrazione dell' acido cumenilacrilico dove egli ottenne, oltre ad acidi paranitrocinnamico e *o*-nitro *p*-isopropilcinnamico, un isomero di quest' ultimo che ritenne come acido *o*-nitro-*p*-propilcinnamico.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Maggio 1891.

Osservazioni sui lavori di Hantzsch e Cramer « Sulle monossime dell'acido succinico »;

di A. PIUTTI.

(*Giunta il 20 giugno 1891*).

Nel fascicolo 8° dei Berichte (XXIV, pag. 1192-1214) i signori Hantzsch e Cramer pubblicarono una serie di interessanti ricerche sopra l'etere ossimidosuccinico fus. a 55°, da me per la prima volta preparato dall' ossima dell' etere ossalacetico (Gazz. Chim. 1888, pag. 466).

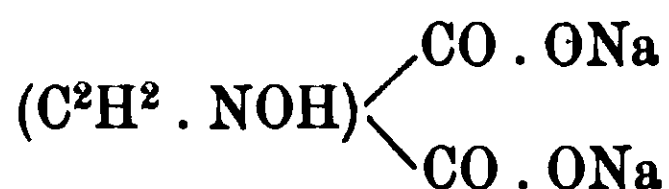
Il signor Hantzsch si giustifica (p. 1196) di essersi occupato e di aver fatto da altri ulteriormente studiare questo corpo, ammettendo che io abbia insistito nella formola di struttura coll'azoto legato a due atomi di carbonio, anche dopo che comparve la pubblicazione sua e di Werner: " *Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen* " (Ber. XXIII, p. 11, fasc. 28 gennajo 1890).

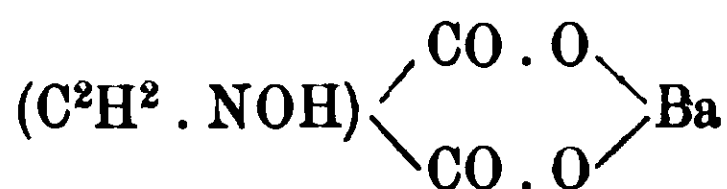
Mi preme di fargli osservare che il mio lavoro sopra *Un' altra sintesi delle asparagine*, ch'egli sembra conoscere soltanto nella riproduzione senza data, fatta alcuni mesi dopo dalla Gazzetta Chimica Italiana (XX, p. 402) o nel magro sunto dei Berichte (XXIII, Ref. 561), venne da me presentato alla Reale Accademia di Napoli prima che mi pervenisse il fascicolo dei Berichte in cui è pubblicato il suo citato lavoro con Werner e che dopo tale epoca, occupato a riunire un numero di fatti abbastanza copioso per potere in modo *stabile* discutere la questione, non ho potuto, nè voluto pubblicare altro.

Già nel citato lavoro: *Sopra un' altra sintesi delle asparagine*,

presentai un elenco dei derivati dell'etere ossimmidosuccinico fus. a 55° che fino allora avevo ottenuti (Gazz. Chim. XX, 405). Più tardi ne preparai ed analizzai molti altri, e fra questi quell'açido ossimmidosuccinico fus. a 88° di cui ora si adorna il signor Cramer (p. 1206 loc. cit.).

Anzi ho preparato questo acido per due vie: 1° Dal sale disodico:

$$(C^2H^2 . NOH)\left\langle\begin{matrix} CO . ONa \\ CO . ONa \end{matrix}\right.$$

ottenuto per azione di due molecole di etilato sodico sull' ossima dell'etere ossalacetico. 2° dal sale baritico:

$$(C^2H^2 . NOH)\left\langle\begin{matrix} CO . O \\ CO . O \end{matrix}\right\rangle Ba$$

ottenuto trattando l' etere ossimmidosuccinico fus. a 55°, sciolto nell'etere, con due mol. di idrato di bario.

La bella colorazione azzurra che l'acido e rispettivamente i sali (nonchè alcuni omologhi) danno con cloruro ferrico, avevo già osservata quattro anni fa, in occasione del mio lavoro sopra la sintesi dell'açido aspartico.

Aggiungo poi che sino dallo scorso anno ho potuto riconoscere che il mio etere fus. a 55°, lasciato lungamente con acido solforico concentrato e freddo, fornisce l'etere α-nitrosopropionico di Meyer e Züblin fus. a 95°, ciò che non fu osservato dal Cramer.

Come riassunto e senza entrare per ora nella discussione della loro costituzione, riunisco nell' elenco che segue i composti che ho sino ad oggi preparato, trascurandone gli altri che da questi derivano e che non furono analizzati o di cui è solo abbozzato lo studio:

1. γ-Ossimmidosuccinato monoetilico.	$(C^2H^2 . NOH)\left\langle\begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH \end{matrix}\right.$	fus. 54°,6-54°,8
2. Ossimmidosuccinato di etile e argento.	$(C_2H_2 . NOH)\left\langle\begin{matrix} CO . O . C_2H_5 \\ CO . OAg \end{matrix}\right.$	—
3. Ossimmidosuccinato di etile e anilina.	$(C_2H_2 . NOH)\left\langle\begin{matrix} CO . OH . NH_2.C_6H_5 \\ CO . O . C_2H_5 \end{matrix}\right.$	—

4. Ossimmidosuccinato di etile e fenilidrazina.	$(C_2H_2 . NOH) < \begin{array}{l} CO . O . C_2H_5 \\ CO . OH . NH_2\text{-}NH . C_6H_5 \end{array}$	scomp. verso 100°
5. Nitrilosuccinato monoetilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH \end{array}$	fus. 54°,6-54°,8
6. Nitrilosuccinato di etile e ammonio.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . ONH_4 \end{array}$	—
7. Nitrilosuccinato di etile e argento.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OAg \end{array}$	—
8. Nitrilosuccinato di etile e anilina.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH . NH_2 . C_6H_5 \end{array}$	fus. 115°-117°
9. Nitrilosuccinato di etile e fenilidrazina.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH . NH_2\text{-}NH . C_6H_5 \end{array}$	—
10. Nitrilosuccinato metiletilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OCH_3 \end{array}$	fus. 75°-76°
11. Nitrilosuccinato dietilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{array}$	boll. 154° a 40 mm.
12. Bromonitrilosuccinato monoetilico.	$(C_2Br . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH \end{array}$	fus. 86°
13. Bromonitrilosuccinato di etile e argento.	$(C_2Br . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OAg \end{array}$	—
14. Bromonitrilosuccinato metiletilico.	$(C_2Br . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OCH_3 \end{array}$	—
15. Bromonitrilosuccinato dietilico.	$(C_2Br . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{array}$	fus. 45°,5
16. β-Nitrilosuccinato monoetilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ CO . OH \end{array}$	fus. 125°
17. Acido nitrilosuccinammico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . OH \end{array}$	—
18. Nitrilosuccinammato ammonico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . ONH_4 \end{array}$	scomp. 190°-191°
19. Nitrilosuccinammato argentico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . OAg \end{array}$	—
20. Nitrilosuccinammato metilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . OCH_3 \end{array}$	fus. 169°-170°
21. Nitrilosuccinammato etilico.	$(C_2H . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . OC_2H_5 \end{array}$	fus. 166°-167°
22. Bromonitrilosuccinammato metilico	$(C_2Br . N) < \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ CO . OCH_3 \end{array}$	fus. 157°-158°

23. Bromonitrilosuccinammato etilico.	$(C_2Br . N)<\begin{matrix} CO . NH_2 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$	—
24. Acido ossimmidosuccinico.	$(C_2H_2 . NOH)<\begin{matrix} CO . OH \\ CO . OH \end{matrix}$	fus. 87°-88°
25. Ossimmidosuccinato argentico.	$(C_2H_2 . NOH)<\begin{matrix} CO . OAg \\ CO . OAg \end{matrix}$	—
26. Ossimmidosuccinato sodico.	$(C_2H_2 . NOH)<\begin{matrix} CO . ONa \\ CO . ONa \end{matrix}$	—
27. Ossimmidosuccinato baritico.	$(C_2H_2 . NOH)<\begin{matrix} CO . O \\ CO . O \end{matrix}>Ba$	—

Ora non è mia intenzione di far questioni di priorità sopra questi composti.

Si ha sempre piacere che i propri lavori sieno da altri confermati, ma colgo volentieri questa occasione per ringraziare i signori Hantzsch e Cramer di aver voluto riconoscere la esattezza delle mie ricerche e per pregarli nello stesso tempo di volermi permettere che io continui senza il loro soccorso uno studio che mi interessa specialmente nel riguardo della costituzione delle asparagine.

Aggiungo ancora che insieme al prof. L. Pratesi, sino dallo scorso anno, mi sono occupato dei derivati dell' ossima dell'etere ossalilpropionico, che numerosi tentativi abbiamo fatto coll'etere acetondicarbonico e che ci riserviamo ulteriormente questo studio che altre occupazioni e sopratutto la ristrettezza dei mezzi, non ci permisero di condurre a termine.

Università di Napoli. Giugno 1891.

Sulla costituzione della naftalina;

nota di G. CIAMICIAN.

(*Giunta l'8 giugno 1891*).

La vecchia questione della struttura intima dei composti aromatici, che io chiamerei meglio *fenociclici*, è ritornata, in questi ultimi tempi, in discussione, ma sotto un nuovo aspetto. Mentre prima si ammetteva, che i nuclei fenociclici mantenessero inalte-

rata la struttura intima in tutti i loro derivati, conviene ora credere, che la natura dei radicali sostituenti possa esercitare una grande influenza sulla forma dell' anello fondamentale di un dato gruppo di composti aromatici. Questo concetto, che Adolfo von Baeyer (1) considera come la conseguenza dei suoi lunghi e meravigliosi studi intorno alla costituzione del benzolo, contiene la soluzione d' un problema che dalla maggioranza dei chimici era ritenuto irresolubile. Difatti finchè si è tentato di rappresentare con un unico schema la struttura dell' anello benzolico in tutti i derivati del benzolo, non è stato possibile arrivare ad una soluzione soddisfacente della questione, perchè nessuna formola era in grado di spiegare tutti i fatti. Baeyer pone appunto in giusto rilievo le differenti proprietà dell'anello benzolico nei diversi gruppi di composti in cui esso è contenuto, e distingue una forma più resistente, rappresentata p. es. dagli acidi benzolcarbonici, da quella meno resistente della floroglucina, ammettendo fra questi due limiti estremi diverse forme intermedie, delle quali l'anello naftalico è uno dei rappresentanti precipui.

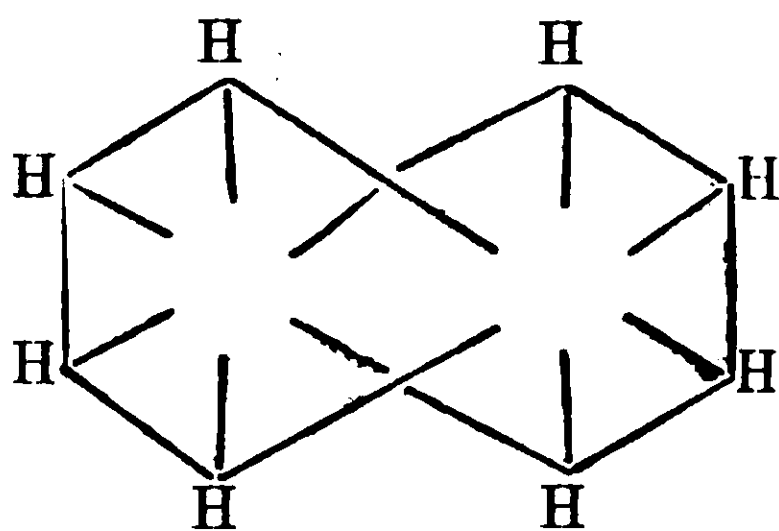
Secondo Baeyer la struttura intima dell' anello dotato della massima resistenza è da rappresentarsi con la formola centrica, mentre quello meno stabile corrisponde alla formola coi tre legami semplici e tre legami doppi.

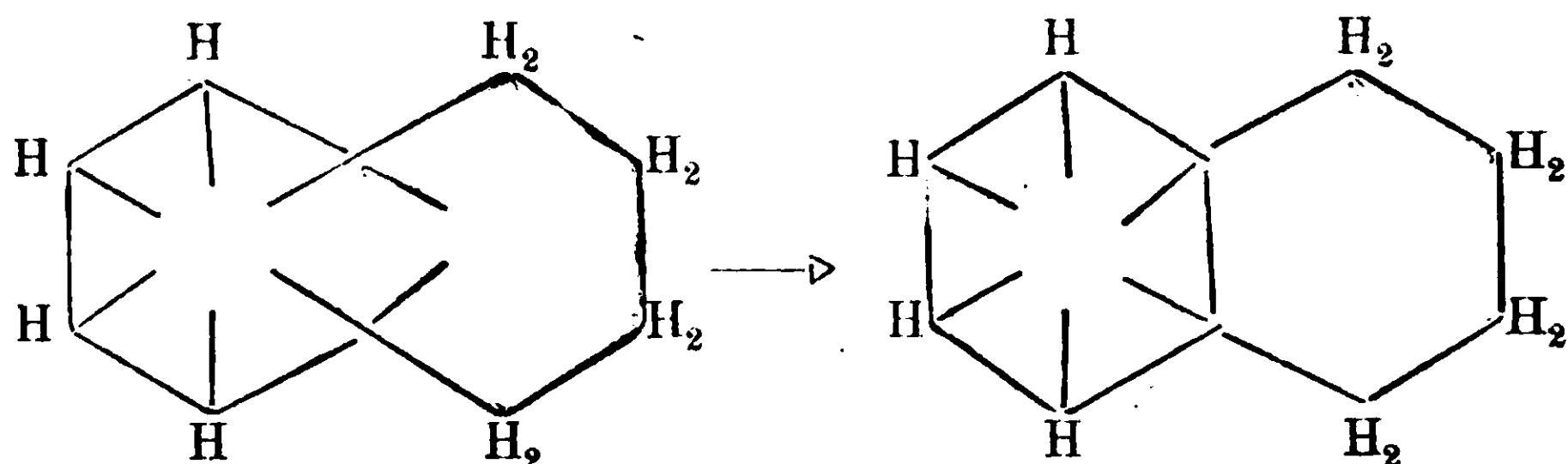
A me sembra che la supposizione di Baëyer, il quale crede inoltre, che queste differenti forme dell' anello benzolico sieno determinate dalla sua maggiore o minore periferia, meriti la massima considerazione, perchè in questo modo si riesce assai facilmente a formarsi un concetto determinato della natura di questi diversi aspetti, che può assumere l'anello benzolico. Si potrebbe, per esprimersi brevemente, supporre che le differenti forme dell' anello benzolico sieno altrettante diverse *configurazioni*, corrispondenti alla sua *costituzione*, che rimarrebbe immutata. I modelli di Kekulé offrono un mezzo assai conveniente ad esprimere queste relazioni. Partendo dallo schema a tre legami semplici e tre legami doppi e dando all'anello la massima periferia, in modo che questi ultimi formino tre piani normali a quello dell'anello, si può, restringendone la periferia, ottenere una serie di configurazioni, nelle quali i piani dei doppi legami assumono un' inclinazione sempre minore

(1) Berl. Ber. **23**, 1285.

rispetto al piano su cui giacciono i centri degli atomi di carbonio. Lo stato finale è quello in cui i tre doppi legami, ridotti in un piano, vengono a confondersi con tre legami diagonali, dando origine alla configurazione più resistente, che Baeyer rappresenta con la sua formola centrica (1).

In un lavoro pubblicato recentemente (2) assieme al mio valente aiuto signor Angelo Angeli, io ho tentato di applicare questo concetto ai nuclei tetrolici, ammettendo appunto in questi, differenti configurazioni, corrispondenti tutte alla stessa costituzione.

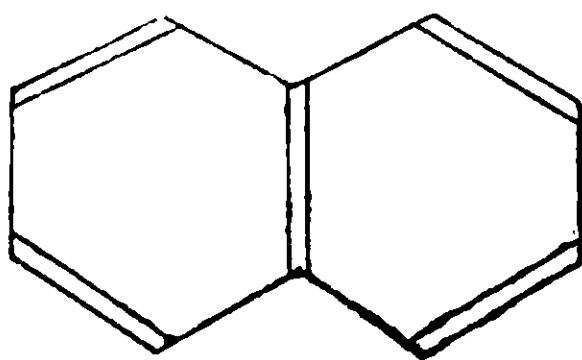
In questi ultimi tempi e perciò contemporaneamente ai lavori del Baeyer, sono stati pubblicati da Eugenio Bamberger importantissimi studi sui prodotti di idrogenazione dei derivati della naftalina. Mediante una lunga serie di brillanti esperienze e di assai ingegnosi ragionamenti, questo chiarissimo autore è arrivato alla conclusione: che i due anelli di cui si compone la naftalina non possiedono veri caratteri aromatici, ma che questi diventano propri di quello dei due anelli, che nell' idrogenazione rimane illeso (3). Bamberger ammette perciò che nella naftalina non preesistano due nuclei benzolici, ma che se ne formi uno, quando l'altra parte della molecola venga distrutta o profondamente modificata. Questo concetto, che è largamente provato dall'esperienza, non è però, a suo credere, compatibile con nessuna delle formole della naftalina usate fin' ora. Egli propone un nuovo schema, che s' accosta alla formola centrica del benzolo, ammettendo nella naftalina l' esistenza di dodici valenze centrali, che si saturano reciprocamente nell'interno dell'anello, in modo non ulteriormente definibile. Questo sistema sarebbe caratterizzato specialmente da quattro valenze mediane, che apparterrebbero ai due nuclei senza determinarvi un legame comune:

(1) Liebig's Annalen **245**, pag. 123.
(2) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei VII (1° sem.), pag. 241.
(3) Liebig's Annalen **257**, pag. 1.

Nella idrogenazione parziale della naftalina, appunto due di queste valenze determinerebbero la formazione di un anello benzolico completo:

Questa interpretazione dei fatti, che è certamente assai ingegnosa, non mi sembra la migliore. I risultati degli studi di Bamberger sono, a mio credere, in pieno accordo con l' asserzione di Baeyer, che attribuisce all' anello della naftalina e di simili idrocarburi, una resistenza intermedia fra quella delle più salde e delle meno stabili forme dell'anello benzolico. Baeyer dice testualmente: *Es sind in ihnen* (in questi idrocarburi) *daher doppelte Bindungen von mittlerer Festigkeit anzunehmen.* Ora a me paro che la formola di Bamberger non esprima questo concetto, ma piuttosto uno contrario. Accettando il significato che Baeyer attribuisce alla sua formola centrica, bisogna supporre che essa rappresenti lo stato di massima resistenza, mentre invece la naftalina ed i suoi derivati presentano e per la facilità d' idrogenazione e per gli altri loro caratteri chimici, si bene illustrati da Bamberger, uno stato intermedio fra i veri e più saldi composti aromatici e le sostanze della serie alifatica. L'ipotesi di Bamberger, senza dubbio assai abilmente concepita, che il legame mancante fra i due atomi di carbonio comune ai due anelli, determini il carattere speciale che questi ultimi posseggono nella naftalina, non mi sembra abbastanza giustificata, perchè non si comprende come quel legame possa influire sulla resistenza dello valenze centrali. Inoltre è probabile che molti altri idrocarburi biciclici abbiano un comportamento analogo a quello della naftalina, e le esperienze dello stesso Bamberger sul *difenile* provano questo fatto, di cui egli giustamente riconosce il valore (1). Nel difenile

(1) Vedi Bamberger e Lodter, Berl. Ber. **20**, pag. 3077 e 3078. Gli autori dicono: Die Reducirbarkeit des Diphenyls scheint uns besonderes Interesse zu

però non vi sono atomi di carbonio comuni ai due nuclei, e la ipotesi che può servire nel caso della naftalina non potrebbe essere applicata al difenile.

Quale sarà pertanto la struttura intima dell' anello naftalico? Io credo che la risposta sia contenuta nel brano già citato del notevole discorso di Baeyer (1): *La naftalina contiene cinque doppi legami di media solidità.* Questo concetto può essere altrimenti espresso dicendo: la costituzione dell' anello naftalico corrisponde all'ipotesi di Erlenmeyer e Gräbe; nella maggior parte dei composti naftalici però la sua configurazione è tale, che i doppi legami possiedono una resistenza intermedia.

Se si ammette che i dieci atomi di carbonio della naftalina si trovino sullo stesso piano, ipotesi ch' io ritengo assai probabile, non è difficile immaginare una configurazione, che corrisponda ai caratteri dell' anello naftalico. Partendo dalla formola di Erlenmeyer e Gräbe:

e servendosi dei modelli di Kekulé, si vede subito, che la configurazione corrispondente a quella dell' anello benzolico più saldo (benzolo ideale di Baeyer) non è eseguibile. Ciò sta in pieno accordo coi fatti. La configurazione che determina la massima periferia (fig. 1) rappresenta d' altro canto uno stato dell' anello naftalico, che corrisponderebbe a quello della floroglucina, ma che non è compatibile coi caratteri della maggior parte dei derivati della naftalina.

verdienen; denn es gehört nicht dem Typus der Kohlenwasserstoffe an, welche als Combination mehrerer Benzolkerne aufgefasst werden, sondern stellt ein einfaches Substitutionsproduct des Benzols dar, welches — nach bisherigen Erfahrungen — der Wasserstoffaddition nicht so leicht zugänglich sein sollte. Auf welche Ursache dieses ausnahmsweise Verhalten zurückzuführen ist, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

(1) Vedi il sopracitato discorso fatto in occasione delle onoranze a Kekulè.

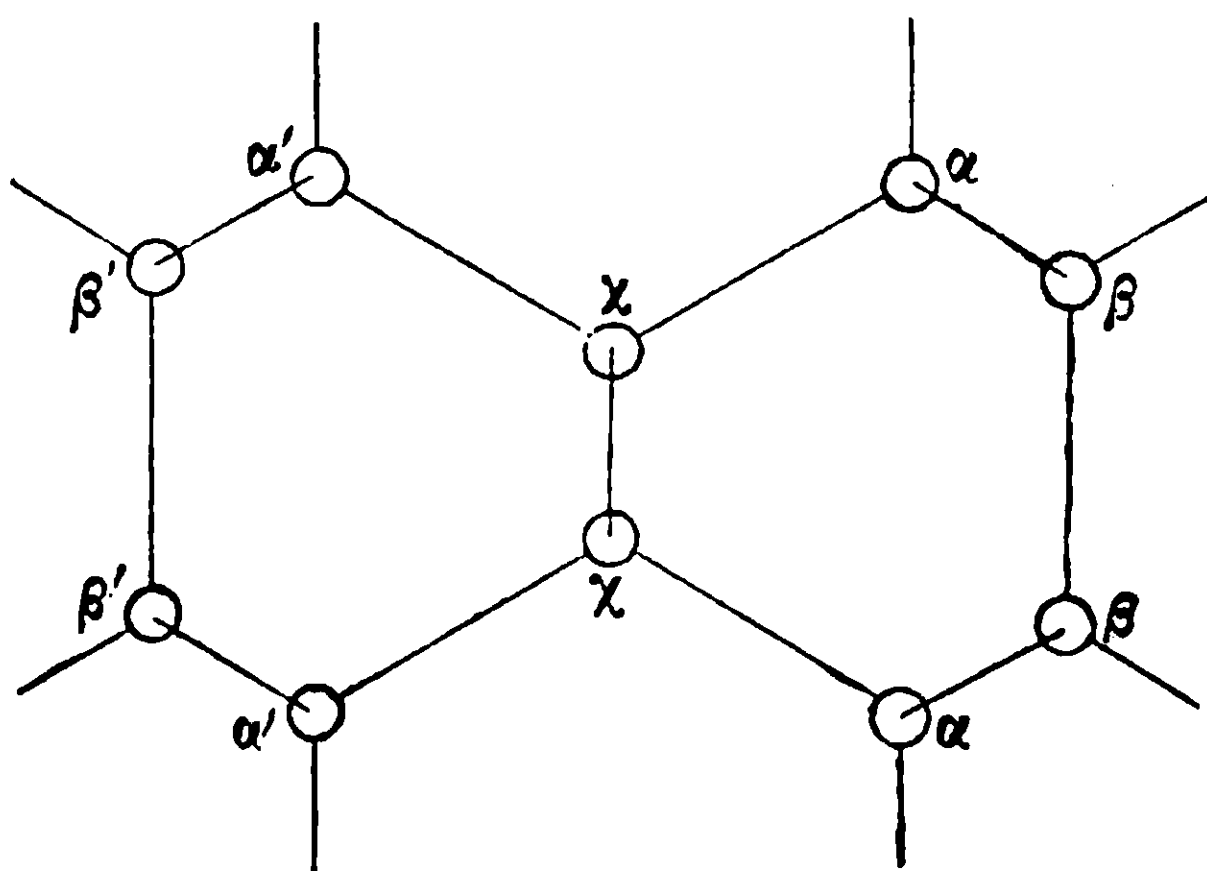



Fig. 1. (1)

A questi compete invece una configurazione intermedia, che si accosta alla forma più resistente dell'anello benzolico, senza poterla raggiungere. Fra le tante posizioni possibili, che i piani dei doppi legami possono assumere nelle diverse forme dell'anello, merita speciale menzione quella rappresentata dalla seguente figura (fig. 2), che è la projezione ortogonale del sistema sul piano del disegno, parallelo a quello su cui si trovano i centri degli atomi di carbonio.

In questa configurazione gli atomi di idrogeno sono disposti simmetricamente in due piani paralleli a quello degli atomi di

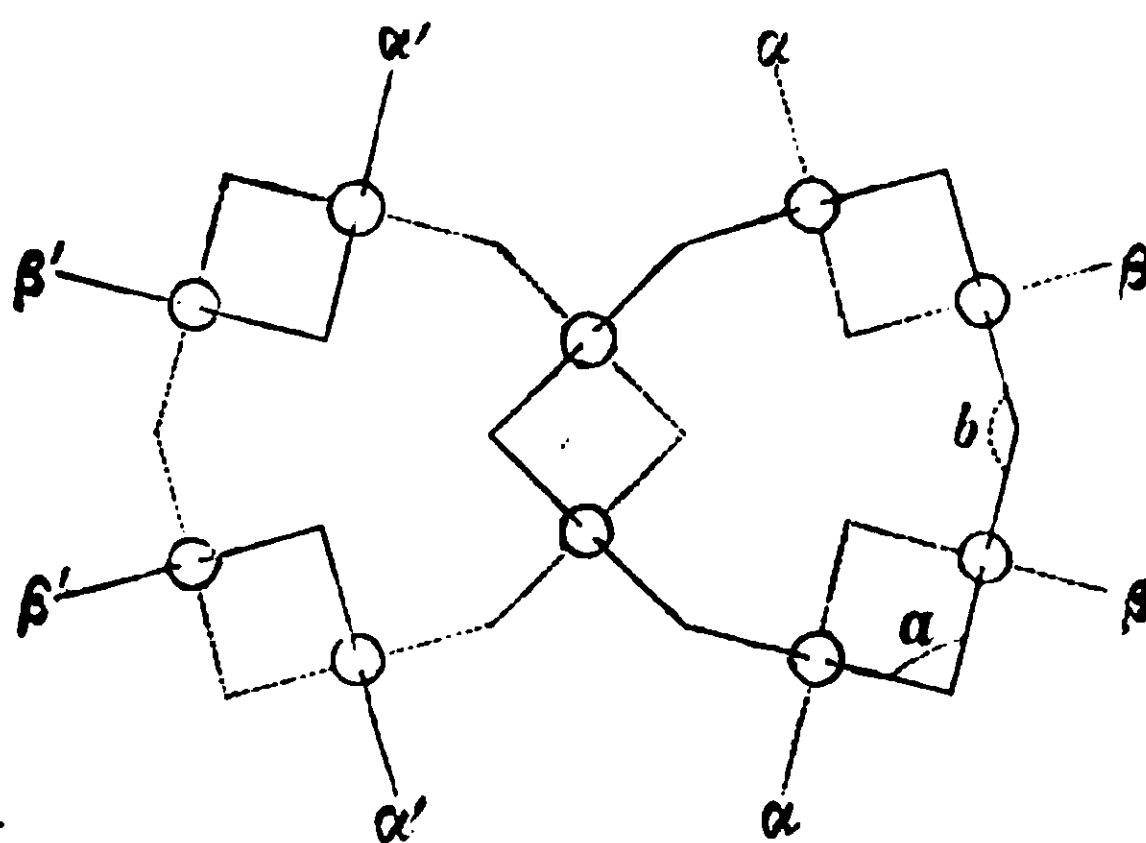



Fig. 2.

(1) La figura 1 rappresenta la proiezione ortogonale del sistema sul piano del disegno, parallelo a quello degli atomi di carbonio. I piani dei doppi legami $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$ ed $\chi\chi$ sono normali a quest' ultimo, e si projettano in linee rette. La figura è formata da due esagoni dagli angoli di 120°, i di cui lati hanno dimensioni che facilmente si possono caloolare. Prendendo come unità di lunghezza,

carbonio. Nella figura, le projezioni delle valenze, che si trovano sotto a questo piano sono punteggiate. La costruzione è caratterizzata dalla posizione dei dieci tetraedri, i quali si trovano tutti collocati in modo, che in ciascuno, i due piani formati dalle rette, che uniscono il centro ai vertici (direzioni delle valenze), sono normali al piano su cui giacciono i centri degli atomi di carbonio (1). Per la perfetta simmetria della figura le quattro posizioni " α " sono identiche tra di loro, come pure le quattro posizioni " β ". Anche le posizioni *peri* ($\alpha\alpha'$) sono bastantemente prossime, come lo richiede il loro carättere speciale. Quest' ultimo punto è da rilevarsi anche perchè Bamberger (2) crede la distribuzione degli atomi di carbonio in un solo piano non sia compatibile con la vicinanza delle posizioni *peri*. Ciò vale benissimo per la configurazione rappresentata dalla figura 1, ma non per tutte le altre e segnatamente per quella ora descritta.

Questa configurazione spiega subito come sciogliendo in uno

quella delle valenze dell' atomo di carbonio, ossia delle rette, che uniscono il centro del tetraedro coi vertici, risulta, dalle proprietà del tetraedro regolare, che, in questa configurazione, la distanza fra i centri di due atomi di carbonio, uniti per un doppio legame, è data dalla quautità $2\sqrt{\frac{1}{3}} = 1,1548$. Le projezioni $\overline{\alpha\beta} = \overline{\alpha\beta} = \overline{\alpha'\beta'} = \overline{\alpha'\beta'} = \overline{\chi\chi}$ hanno del pari questa lunghezza, mentre, come è facile ad intendere, quelle delle rette $\overline{\beta\beta} = \overline{\beta'\beta'} = \overline{\alpha\chi} = \overline{\alpha\chi} = \overline{\alpha'\chi} = \overline{\alpha'\chi}$ è uguale a 2.

(1) Per costruire la projezione ortogonale di questa interessante configurazione, ho dovuto ricorrere all'aiuto del mio chiarissimo collega, il prof. Domenico Montesano, che con grande gentilezza, mi ha comunicato la soluzione di alcuni problemi di stereometria, di cui mi sono servito. Mi sia concesso ringraziarlo qui pubblicamente.

Il modello, che rappresenta questa configurazione, fa subito prevedere, che la sua projezione ortogonale deve essere composta da due esagoni, che si intersecano nel modo indicato dalla figura suaccennata. Il seguente ragionamento dimostra poi che gli angoli *a* devono essere retti.

1° In un tetraedro regolare A B C D (fig. 1) le rette LL', MM' ed NN' che uniscono i punti medii delle tre coppie di spigoli opposti BC, AD; CA, BD; AB, CD, concorrono nel centro O del tetraedro e sono a due fra loro perpendicolari. — Ne segue che il piano *o*, che passa per AB, ed è perpendicolare al piano OAB, risulta parallelo alle rette OL, OM, e perpendicolare alla ON in N.

2° Rispetto a tale piano o sia A B C' D' il tetraedro regolare simmetrico (in simmetria normale) al precedente, O' sia il centro di questo secondo tetraedro (fig. 2).

(2) Liebig's Annalen 257, pag. 52. (*Continua a pag. 108*).

dei nuclei i due doppi legami (αβ), non vi sia più nessun ostacolo che impedisca all' anello, che rimane illeso, di assumere la forma propria ai più resistenti derivati del benzolo, quella centrica.

Naturalmente tutto ciò s' intende assai bene col modello alla mano, mentre è difficile farsene un'idea esatta con la sola projezione.

Che queste vedute sieno applicabili alla configurazione del fenantrene e massime del difenile non è uopo dimostrarlo ulteriormente. Anche per quest'ultimo, ammettendo la disposizione dei due anelli in un piano, la forma centrica dei due nuclei benzolici uniti assieme non è più possibile.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; giugno 1891.

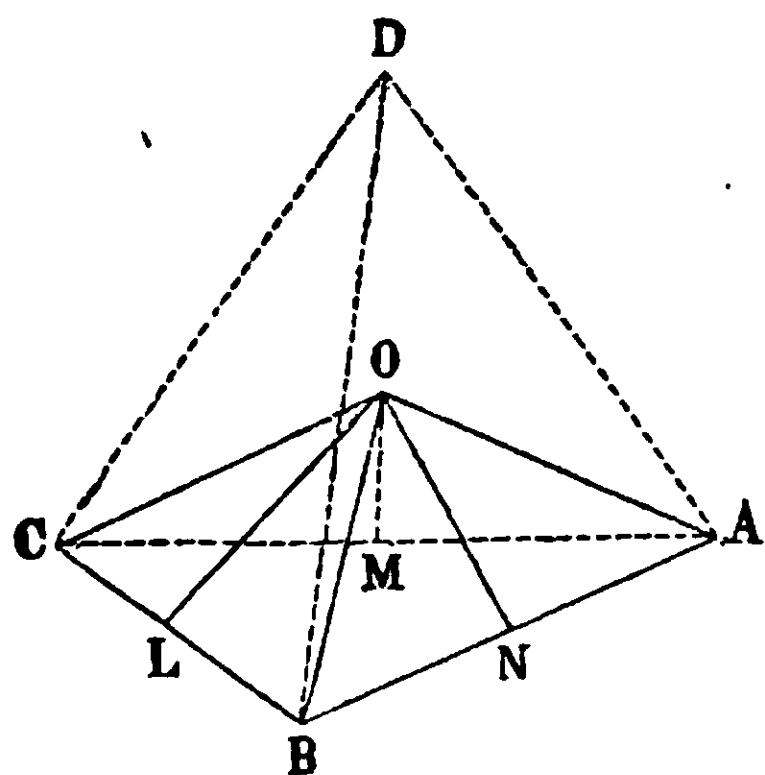
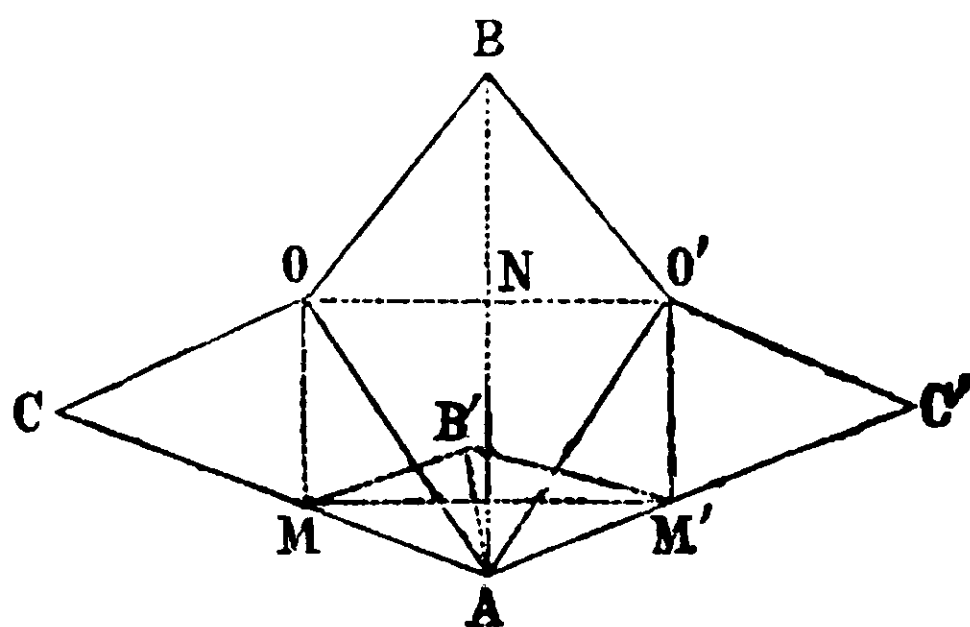



Fig. 1. Fig. 2.

La figura O A O'B risulta un rombo ed in essa le diagonali OO' ed AB si segano ad angolo retto in N. — Di più il punto di mezzo M' del segmento AC' risultando il simmetrico del punto M rispetto al piano *o*, ed essendo la OM e perciò anche la O'M' parallele a *o*, ne segue che il quadrangolo OO' MM' è un rettangolo e che le OM, O'M', essendo perpendicolari l'una alle AC, MM', l'altra alle AC', MM', risultano perpendicolari al piano *w*, che contiene le tre rette AC, AC', MM', sicchè a tale piano sono anche perpendicolari i piani OAC e O'AC'.

3° I segmenti AO, AO' si projettano ortogonalmente sul piano *w* nei segmenti uguali AM, AM', in modo che il parallelogramma A M B' M', projezione ortogonale su *w* del rombo AOBO', risulta anch' esso un rombo. Ma per essere la OO' parallela al piano *w*, l'angolo retto che essa forma con la AB, si projetta ortogonalmente su *w* in un angolo retto, che è quello delle diagonali MM', AB' del rombo A M B' M', perciò questo è un quadrato e *l'angolo* CAC' *è retto*.

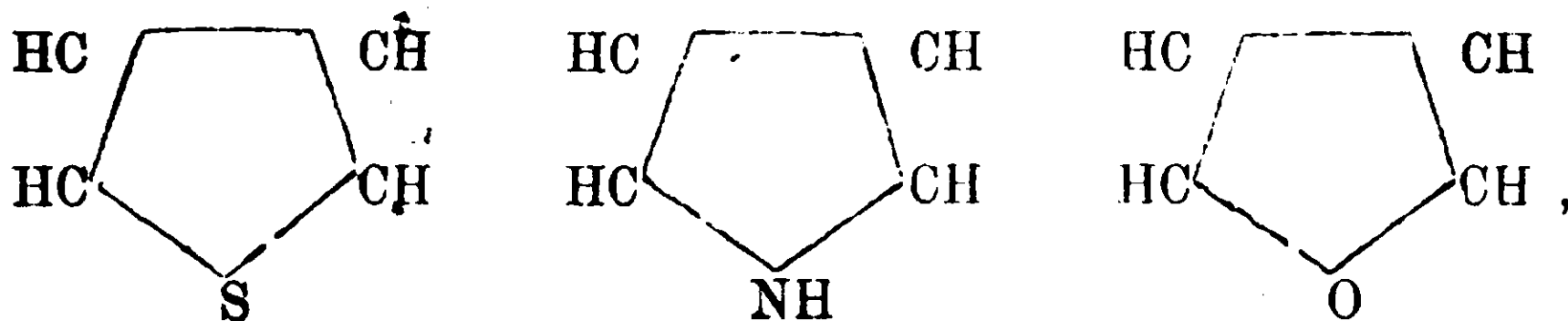
Essendo retti i sei angoli *a* (nella figura suindicata), gli altri sei *b* devono essere di 150°, perchè i due esagoni sono equilateri. La lunghezza dei lati si calcola facilmente, e prendendo, come sopra, per unità quella delle valenze, i lati assumono il valore di $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,632$. Naturalmente le projezioni delle valenze, che concorrono a formare i doppi legami, hanno tutte la stessa lunghezza e sono fra loro perpendicolari.

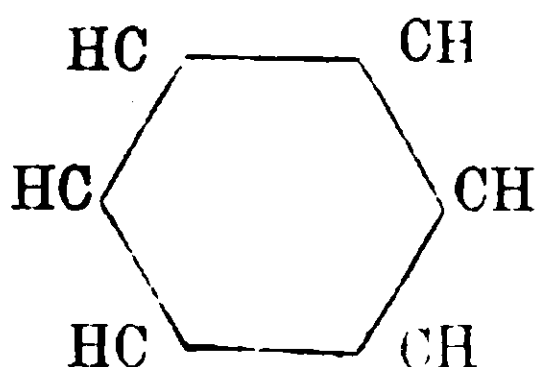
Considerazioni ed esperienze intorno alla costituzione intima dei nuclei tetrolici;

memoria di G. CIAMICIAN ed A. ANGELI.

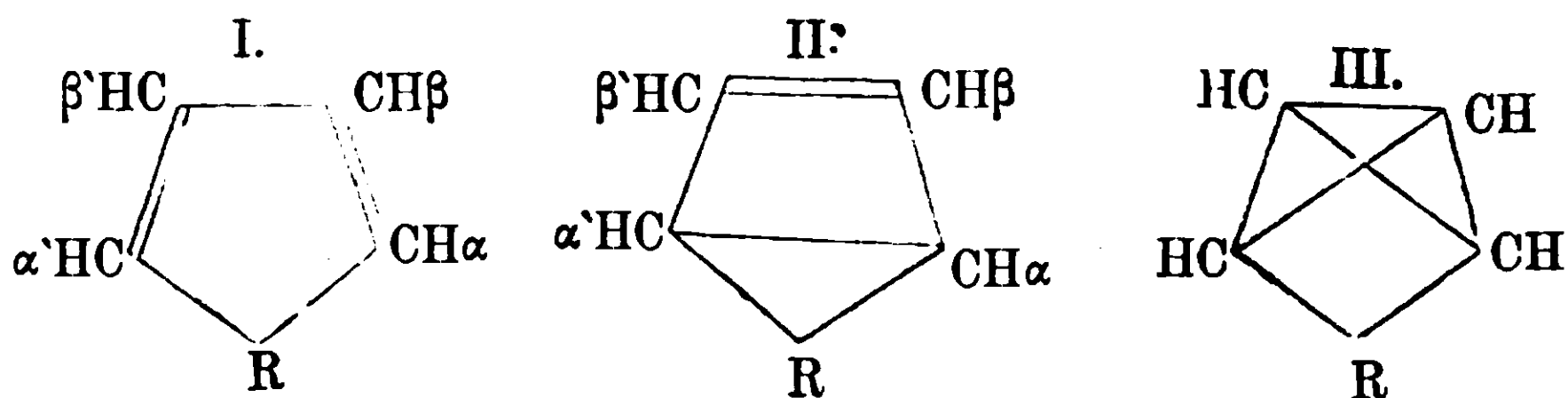
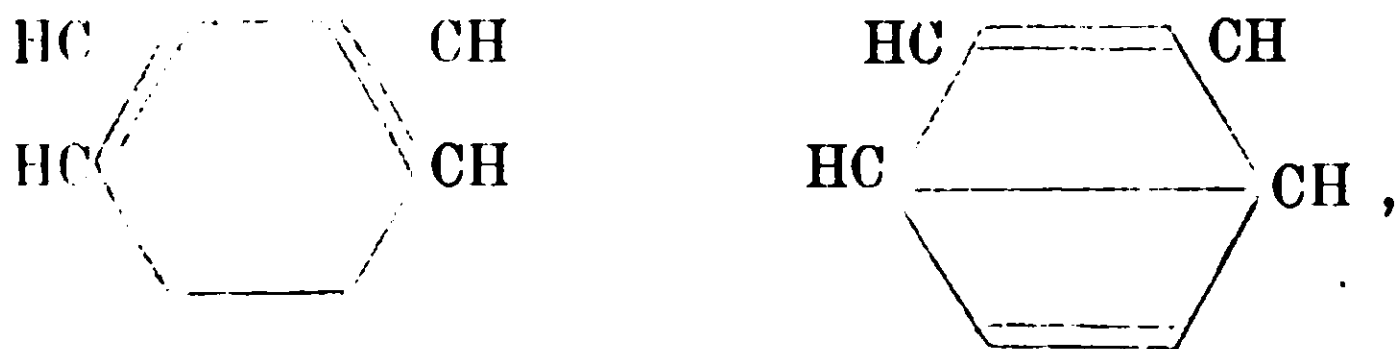
(Giunta il 1 maggio 1891).

Mentre sulla struttura intima dell' anello benzolico sono state fatte lunghe discussioni e numerosissime ricerche, non venne ancora sottoposta a serio esame la questione della costituzione intima dei nuclei tetrolici, a cui appartengono il tiofene, il pirrolo, il furfurano ed i loro derivati. A noi pare che i fatti noti intorno a questo argomento insieme a quelli da noi trovati, che esporremo nella presente memoria, costituiscano un materiale sperimentale sufficiente per potere formulare una teoria dei nuclei tetrolici, massime se si tiene conto delle vedute che sono state svolte recentemente dal Baeyer sulla costituzione del benzolo.

Che il tiofene, il pirrolo ed il furfurano sieno costituiti in modo da formare degli anelli pentatomici, rappresentati dai seguenti schemi:

non v'e dubbio alcuno; le difficoltà sorgono invece quando si voglia cercare d'indagare in qual modo i quattro atomi di carbonio, che sono contenuti in ciascuno di questi corpi, sieno legati reciprocamente mediante le quattro valenze di cui ogni atomo di carbonio dispone. Il problema che si presenta è, come si vede, della stessa indole di quello che tratta dell'intima struttura del nucleo benzolico.

Le formole sopraindicate corrispondono alla prima formola di Kekulé, quella in cui le sei valenze latenti del benzolo sono trascurate:

e nella quale tacitamente si ammette che il carbonio nel benzolo sia un elemento trivalente.

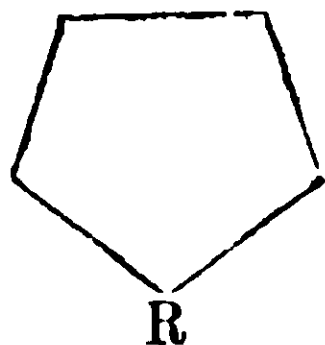
Ora a noi pare che una simile ipotesi non si possa fare, quando si consideri le valenze, nel senso di direzioni, in cui l'atomo di carbonio esercita le sue attività, conformemente alla tanto felice teoria di Le Bel e Van't Hoff. L'atomo di carbonio ha in tutti i suoi composti una simmetria tale, quale la rappresentano i modelli del Kekulé, che come disse giustamente il Baeyer (1) contengono più di quello che il loro autore intendesse con essi rappresentare. Queste quattro direzioni, che corrispondono alle rette, che uniscono il centro d'un tetraedro con i vertici, esistono in ogni atomo di carbonio; alcune forse potranno, in rari casi, rimanere senza effetto (nell'ossido di carbonio e negli isonitrili), ma non cessano però di esistere.

Tenendo perciò conto delle quattro valenze d'ogni atomo di carbonio si hanno i seguenti schemi, in cui è indicato con *R* l'atomo o il radicale bivalente, che chiude l'anello tetrolico e che rappresenta lo zolfo, l'immino o l'ossigeno.

I due primi di questi schemi corrispondono alle formole del benzolo di Kekulé e di Dewar:

l'ultimo non sarebbe strettamente comparabile a nessuna delle

(1) Berl. Ber. XXIII, 1273.

formolo, che sono state attribuite al benzolo, ed è come si vedrà, il meno probabile di tutti.

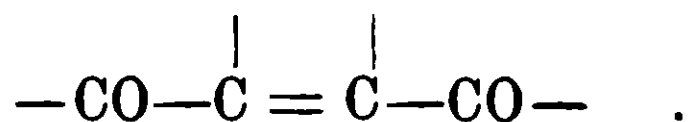
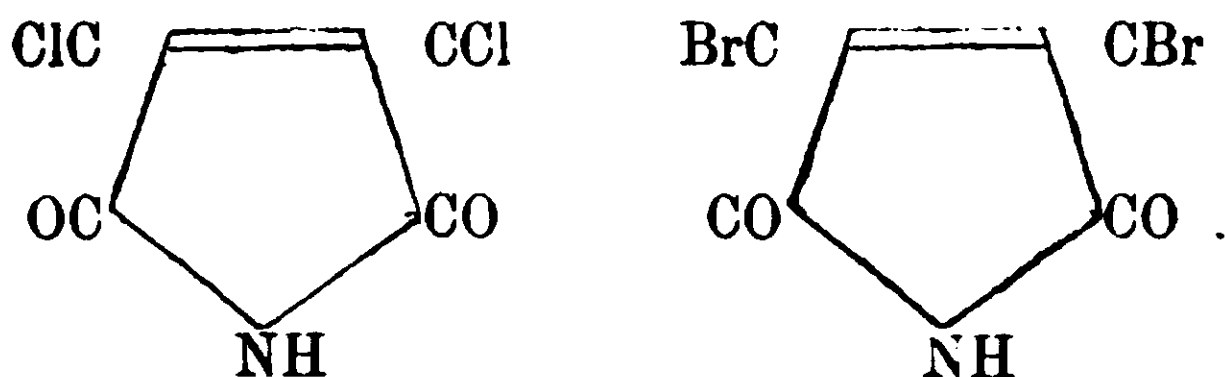
L'analogia che i composti tetrolici presentano col benzolo ed i suoi derivati è tanto nota, che non v'è bisogno di illustrarla ulteriormente. Qui è soltanto necessario ricordare, che queste somiglianze di comportamento sono diverse nei tre diversi gruppi di composti. Mentre i tiofeni ed i loro derivati (segnatamente gli acidi tiofencarbonici ed i composti chetonici) hanno la più perfetta analogia col benzolo ed i suoi omologhi, e coi corrispondenti derivati di questi corpi, i pirroli somigliano di preferenza ai fenoli. I derivati del furfurano, in fine, sono composti aromatici (1), i quali per la facilità con cui danno prodotti d'addizione, s' avvicinano molto alle sostanze, che contengono una catena aperta di atomi con lacune.

Volendo rendersi ragione delle cause, che possono determinare tali differenze di comportamento, bisogna prima di tutto, a nostro avviso, escludere la possibilità ch'esse provengano da una diversa *costituzione* dei tre nuclei. Che la *struttura fondamentale* dell'anello tetrolico sia la stessa in tutti questi corpi e corrisponda allo schema più volte menzionato

è largamente provato dal fatto, che i tiofeni, i pirroli ed i furfurani si possono ottenere per analoghi processi sintetici da un comune punto di partenza, p. es. dai γ-dichetoni.

(1) Per sostanze aromatiche si devono intendere non solamente i derivat del benzolo, ma altresì tutti i corpi, che contengono nuclei simili a quello del benzolo, dunque i tiofeni, i pirroli, i furfurani ed i loro derivati, la piridina ed i composti piridici ecc. — V. Meyer (Lehrbuch der organischen Chemie 1891; pag. 92), propone di classificare tutti i corpi organici in tre gruppi: alifatici, omociclici ed eterociclici; io credo invece sia più conveniente riunire in un unico gruppo i composti, che somigliano al benzolo e chiamarli composti *fenociclici*.

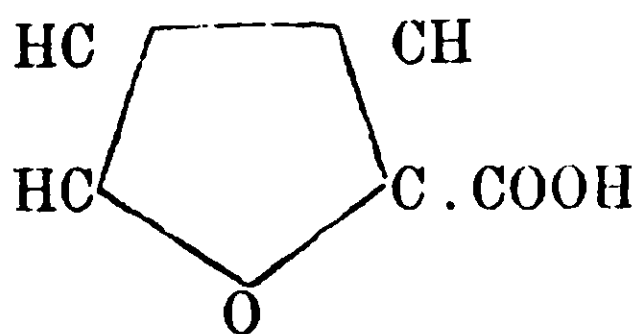
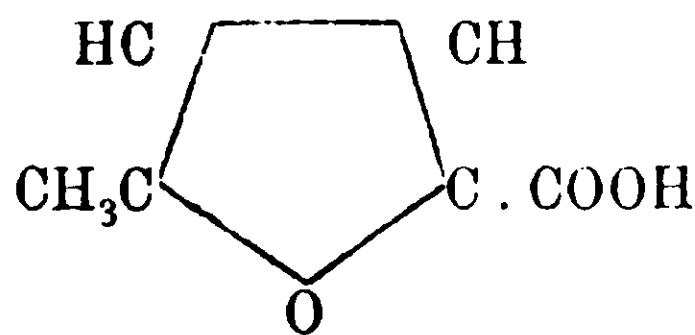
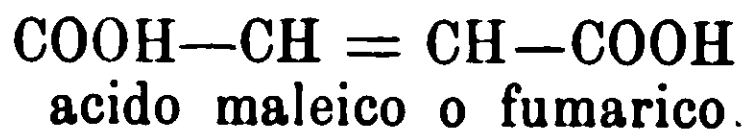
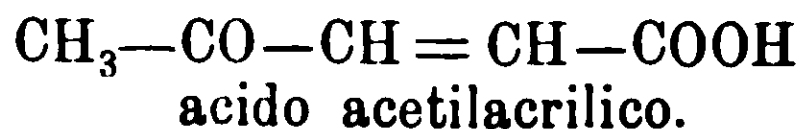
G. Ciamician.

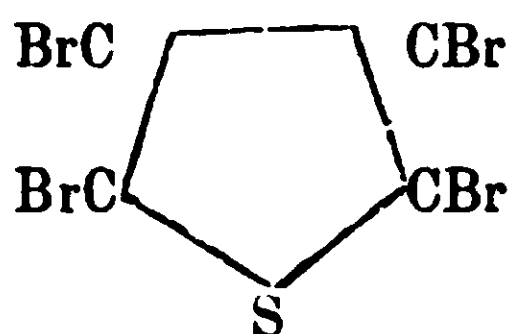
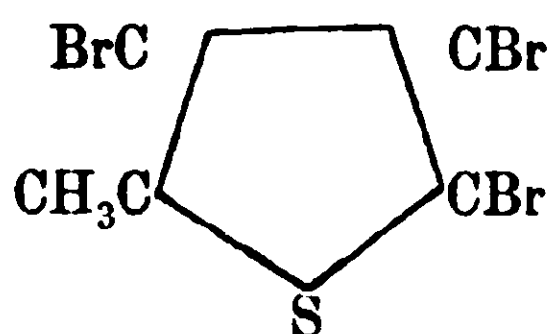
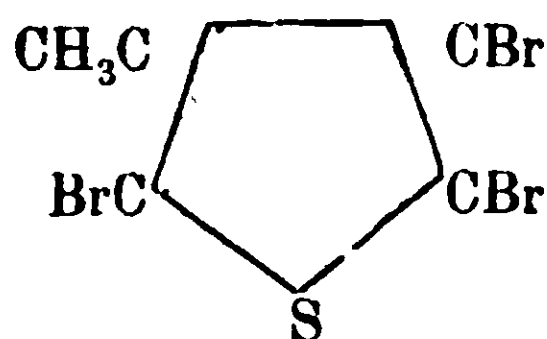
Ma anche la *struttura intima* non può essere, a parere nostro, diversa, perchè tutte le sostanze tetroliche danno, sottoposte allo stesso trattamento, gli stessi prodotti di scissione. Ossidando moderatamente questi corpi si ottengono sempre derivati dell' *acido maleico*, o per meglio dire composti, che possiedono la catena fondamentale :

$$-CO-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CO- \quad .$$

Ciamician e Silber hanno dimostrato alcuni anni or sono, che quasi tutti i derivati completamente clorurati o bromurati del pirrolo, danno per ossidazione con gli ipocloriti ed ipobromiti alcalini o con l' acido nitrico le imidi degli acidi bicloromaleico e bibromomaleico :

Pei derivati del furfurano è stato provato segnatamente da Hill e dai suoi collaboratori, che per ossidazione si ottengono derivati dell' acido maleico (o fumarico). I diversi derivati bromurati dell'acido piromucico danno per ossidazione con acido nitrico gli acidi maleico, monobromomaleico e bibromomaleico (1). L' acido α-metilpiromucico dà analogamente, l'acido acetilacrilico per ossidazione con bromo in presenza d'acqua (2).

HC — CH, HC — C . COOH, O (anello) ——▷ $COOH-CH=CH-COOH$
acido maleico o fumarico.

acido piromucico

HC — CH, CH_3C — C . COOH, O (anello) ——▷ $CH_3-CO-CH=CH-COOH$
acido acetilacrilico.

acido α-metilpiromucico.

(1) Hill e Sanger — L. Annalen der Chemie, **232**, 42.
(2) Hill e Hendrixson — Berl. Ber. **23**, 452.

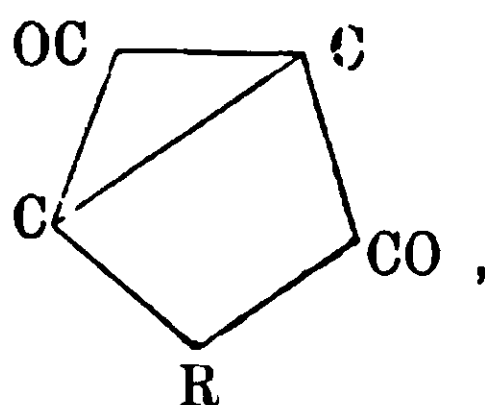
Mancavano finora le corrispondenti osservazioni riguardo ai derivati del tiofene e noi abbiamo riempito tale lacuna studiando i prodotti di ossidazione dei tiofeni bromurati, che sono descritti, col relativo dettaglio sperimentale, nella seconda parte di questa Memoria. I resultati furono perfettamente conformi alle nostre previsioni: il tetrabromotiofene dà per ossidazione con acido nitrico l'acido bibromomaleico e dai due metiltiofeni (tiotoleni) tribromurati si ottengono rispettivamente gli acidi monobromocitraconico (metilbromomaleico) e bibromoacetilacrilico.

Questi prodotti di ossidazione dei nuclei tetrolici corrispondono in modo assai rimarchevole a quelli ottenuti dal benzolo o dai suoi derivati. Per ossidazione del benzolo con clorato potassico ed acido solforico si forma il famoso acido triclorofenomalico di Carius, che Kekulé ha dimostrato non essere altro che l' acido tricloroacetilacrilico (1)

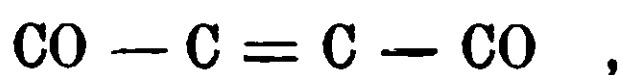
$$CCl_3—CO—CH = CH—COOH \quad ;$$

(1) L. Annalen **223**, pag. 170.

per trattamento con alcali del bicloruro di cloroanile si ottiene l'acido bicloromaleico (1).

Le tre formole suaccennate non danno tutte ugualmente bene spiegazione dei fatti ora esposti.

La formola III con due legami diagonali in posizione *meta* è quella che apparisce come meno probabile. Secondo questa i composti tetrolici dovrebbero dare per ossidazione una specie di derivato chinonico della seguente forma:

dal quale non si potrebbero ottenere i composti con la catena fondamentale

$$CO - C = C - CO \quad ,$$

che sono invece i più importanti prodotti di scomposizione delle sostanze tetroliche.

La formola II con un legame diagonale in posizione *para* ed un doppio legame ββ' darebbe facile spiegazione di queste metamorfosi, come la formola di Dewar rende agevolmente conto della formazione dei chinoni benzolici. A questa formola si oppongono però pel furfurano, le osservazioni di Hill e Sanger (2) sulla genesi degli acidi bibromopiromucici dal tetrabromuro dell' acido piromucico.

Del resto la formola col legame diagonale in posizione αα' non offre nessun vantaggio su quella I, coi doppi legami αβ e α'β', per spiegare la formazione di composti con un doppio legame in posizione ββ', perchè è noto quanto facilmente avvenga, in simili casi, un tale spostamento di legami doppi (3). Una ulteriore di-

(1) Vedi Zincke — L. Annalen **261**, 218; e Zincke e Fuchs — Berl. Ber. **23**, 1334.

(2) L. Annalen. **232**, pag. 97.

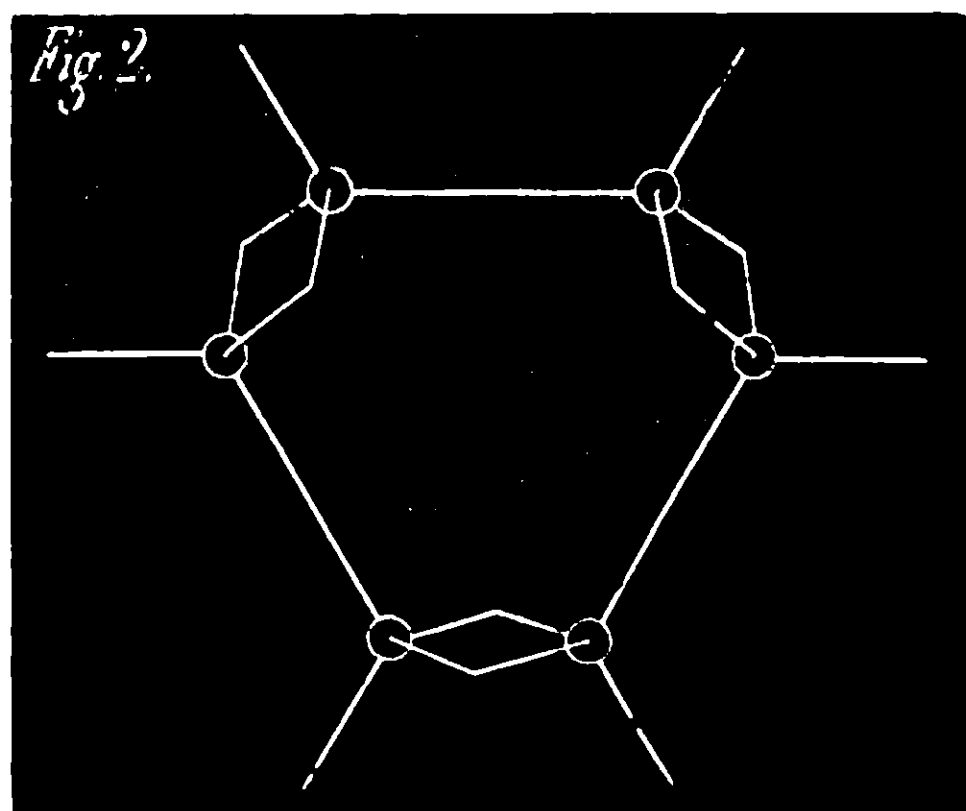
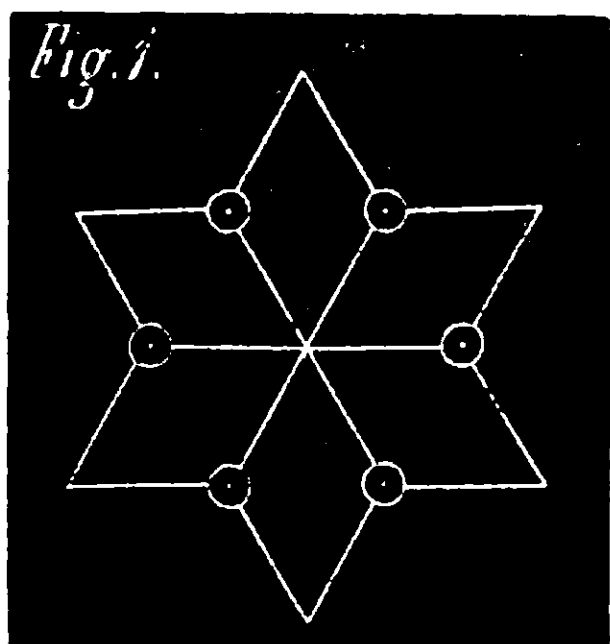
(3) L. Annalen. **215**, pag. 256 e **257**, pag. 1 e seguenti.

scussione intorno a queste due formole non può riuscire proficua se non si considerano le posizioni, che gli atomi occupano nello spazio, perchè soltanto in questo modo si arriva ad intenderne il loro vero significato.

Da tutti i fatti ora esposti risulta dunque, come assai probabile, che i tre nuclei tetrolici abbiano la stessa costituzione e che le differenze, che si riscontrano nel loro comportamento, sieno perciò da attribuirsi in parte ad una diversa configurazione delle loro molecole.

Baeyer (1) è arrivato, in seguito ai suoi importanti studi sulla costituzione del benzolo, al risultato, che nei diversi derivati benzolici l' anello esatomico non ha sempre la stessa configurazione. Nei derivati più resistenti esso si avvicina ad una forma limite, in cui le valenze sono congiunte nel modo il più saldo, tanto da costituire un nucleo perfettamente simmetrico, senza doppi legami. A questo stato, che egli chiama *benzolo ideale*, è da contrapporsi quello dell' anello meno resistente, in cui i legami doppi della formola di Kekulé hanno quasi gli stessi caratteri delle lacune dei composti non saturi della serie alifatica. — Queste diverse forme dell' anello benzolico si intendono e si rappresentano facilmente coi modelli Kekulé. Alla forma più stabile corrisponde quella configurazione, che possiede la minima periferia ed in cui le valenze, che nel benzolo non sono disponibili, non formano più legami semplici e doppi, ma sono distinte in periferiche e centrali (Fig. 1).

Fig. 1.

Fig. 2.

(1) Berl. Ber. **23**, 1272 e seguenti.

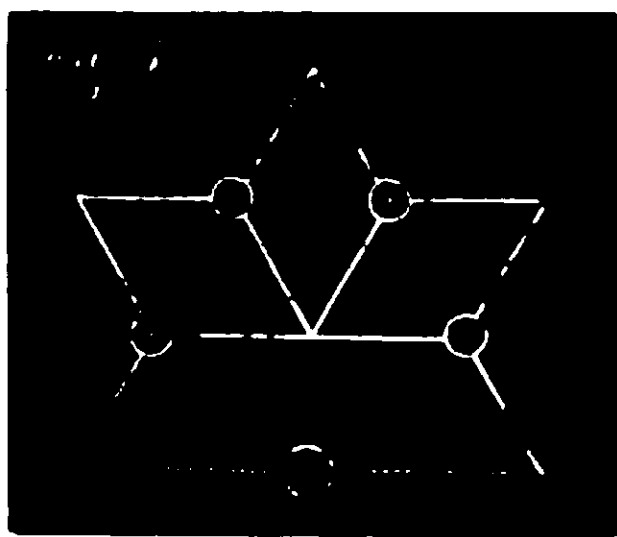
Nella configurazione meno resistente invece, l'anello acquista un diametro maggiore e la disposizione delle valenze è tale da dare origine a tre doppi legami i di cui piani sono normali a quello che passa pei sei atomi di carbonio (Fig. 2).

Queste diverse configurazioni vengono determinate dalla natura dei radicali sostituenti gli atomi d'idrogeno del benzolo, in modo che la forma più stabile è rappresentata dal benzolo stesso e dagli acidi carbossilici, mentre a quella meno resistente corrisponde la floroglucina.

Nei nuclei tetrolici la configurazione del residuo " C_4H_4 ",

$$- \overset{|}{CH} - \overset{|}{CH} - \overset{|}{CH} - \overset{|}{CH} - ,$$

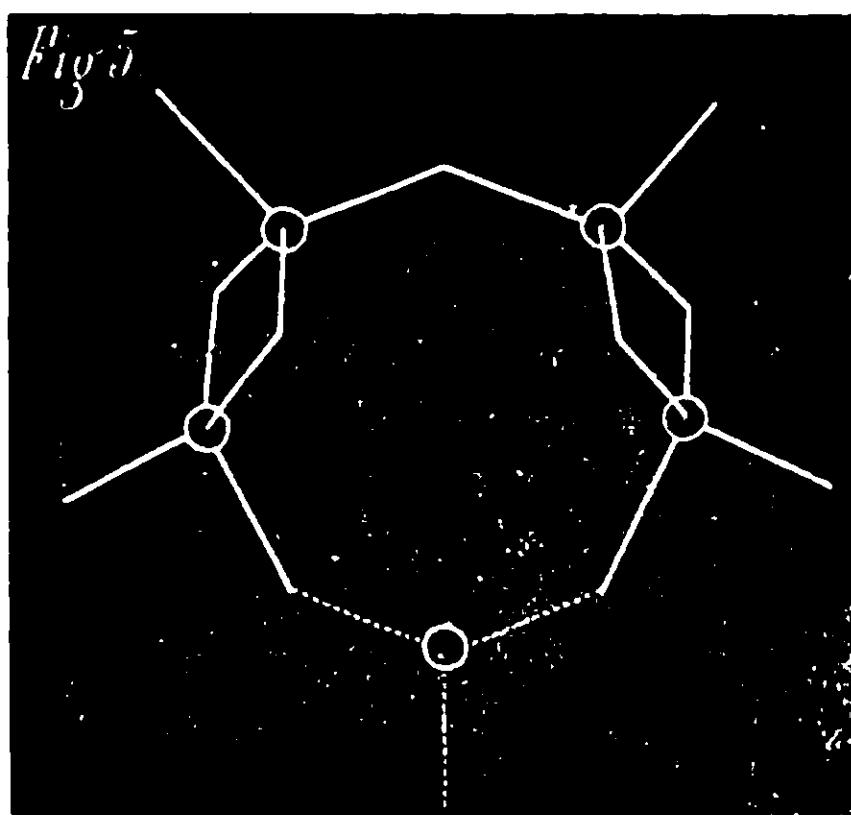
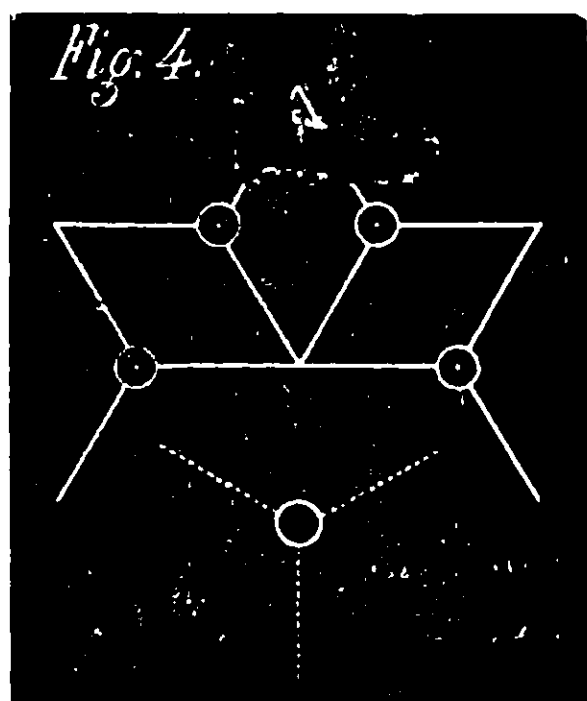
che è a tutti comune, dipende dalla natura del quinto atomo, che chiude l'anello.

Ora è da osservarsi, che fra tutti i composti tetrolici, quelli che maggiormente s' accostano ai derivati più resistenti del benzolo sono i tiofeni. L' analogia della maggior parte dei composti tiofenici con i più stabili composti benzolici è così rimarchevole, che bisogna ammettere pel residuo " C_4H_4 " nel tiofene una configurazione corrispondente a quella dell'anello benzolico più stabile. Al tiofene ed alla maggior parte dei suoi derivati spetta perciò il nucleo rappresentato dalla seguente figura (fig. 3).

L' atomo di zolfo deve avere tali dimensioni da permettere la chiusura dell' anello senza alterarne la configurazione. In questo schema sono contenute, come si vede, tutte e due le formole I e II, che in questo caso non esprimono costituzioni diverse.

Nel pirrolo invece la questione prende un altro aspetto. L'anello pirrolico contiene un atomo d'azoto e basta compararlo coll'anello piridico per arrivare ad una soluzione del problema. Quest'ultimo corrisponde al nucleo benzolico così esattamente, che noi crediamo giustificato l'ammettere, che la sfera d' azione dell' atomo d' azoto sia presso a poco uguale a quella d' un atomo di carbonio. Soltanto facendo questa supposizione si può, a parer nostro, intendere

perchè ai composti piridici più stabili si debba attribuire una configurazione analoga a quella del benzolo ideale (1). Riferendosi ai modelli di Kekulé, tutto ciò vuol dire, che le valenze dell' atomo d' azoto hanno le stesse dimensioni di quelle dell' atomo di carbonio, immaginando che le tre valenze del primo sieno distribuite simmetricamente in un piano, oppure nelle direzioni delle rette, che uniscono il centro d' un tetraedro con tre vertici. — Date queste proprietà dell'atomo d'azoto non è più possibile ammettere pel pirrolo una configurazione analoga al tiofene. Il modello insegna subito, che le dimensioni dell' immino sono insufficienti a chiudere l'anello, se il residuo " C_4H_4 " mantiene la configurazione, che ha nel tiofene (Fig. 4).

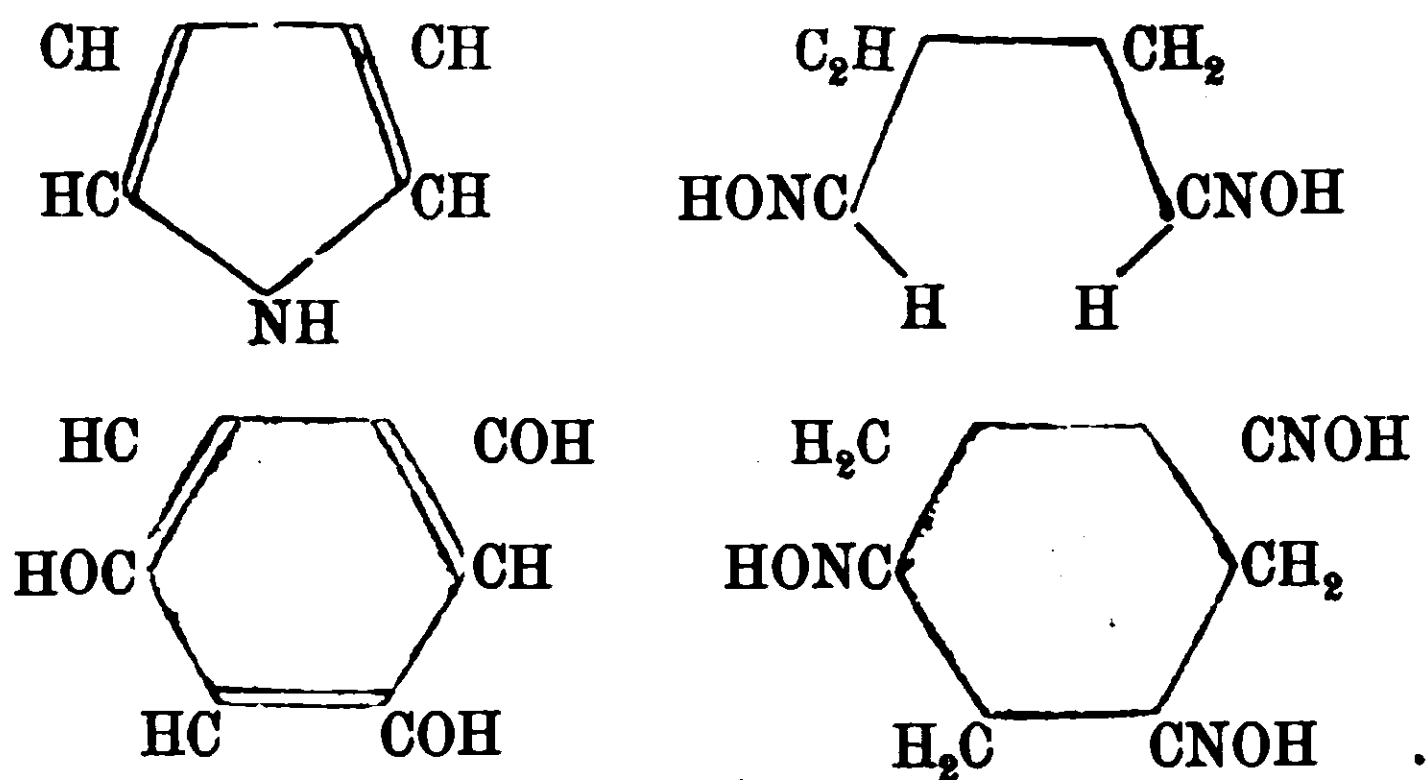
Fig. 4.

Fig. 5

Il residuo " C_4H_4 " deve avere perciò nel pirrolo una maggiore estensione in modo, che i piani dei due doppi legami formino un angolo col piano degli atomi di carbonio. Questo però, come s' è detto, è il carattere delle configurazioni meno stabili del nucleo aromatico (Fig. 5).

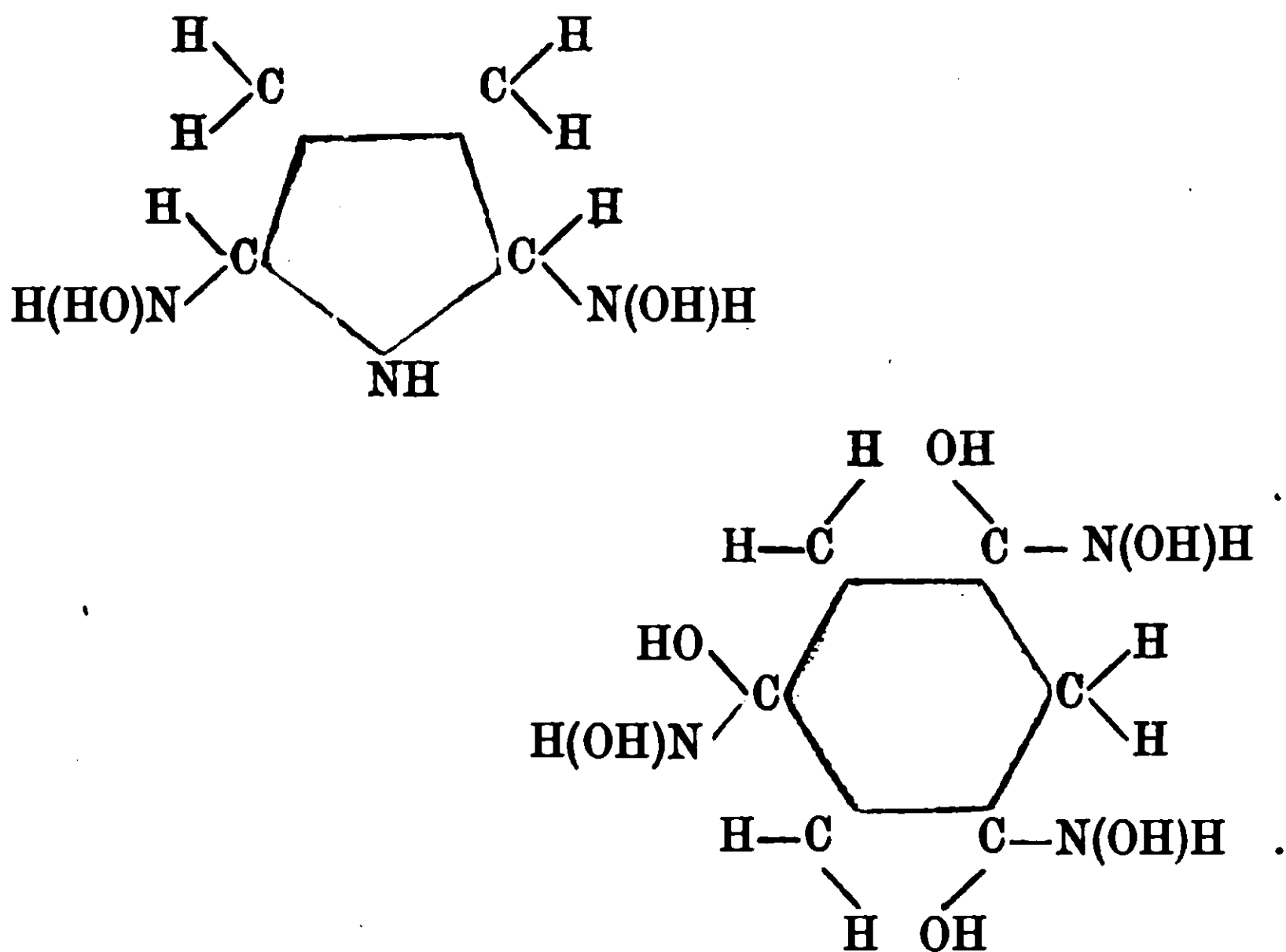
Del resto che al pirrolo spetti una configurazione simile a quella della floroglucina, lo prova tutto il suo comportamento chimico ed in modo speciale quello coll' idrossilammina (2). La metamorfosi ossimica dei pirroli può essere interpretata in modo da renderla comparabile alla trasformazione ossimica della floro-

(1) Vedi anche Guthzeit e Dressel — L. Annalen. **262**, 104.

(2) Vedi G. Ciamician e C. U. Zanetti — Gazz. chim. **20**, pag. 73 e 546; e **21**, pag. 231.

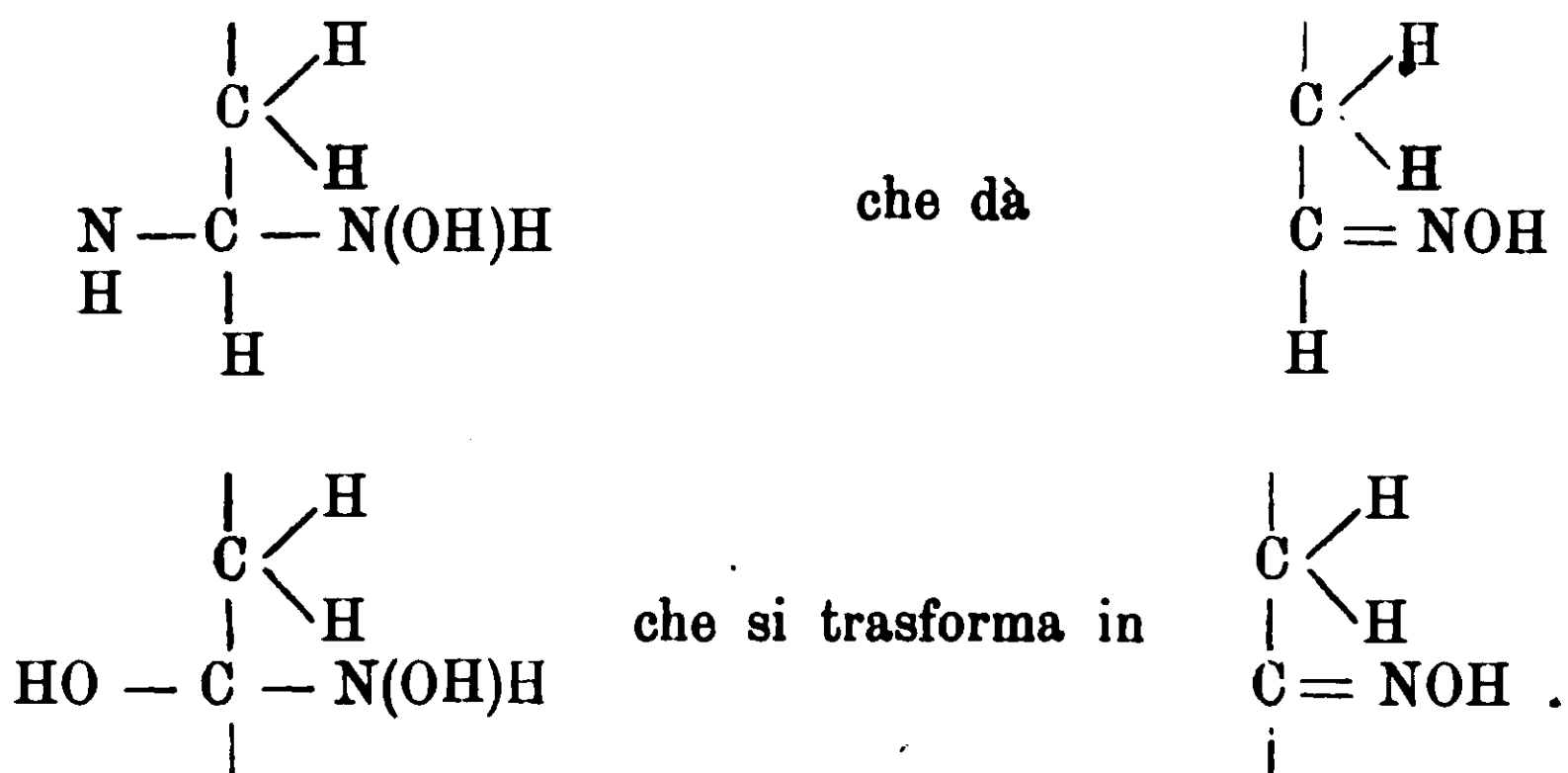
glucina studiata dal Baeyer. Il pirrolo, come si sa, dà luogo in questo processo alla formazione della succindialdossima e la floroglucina alla triossima del trichetoesametilene.

Si può ammettere in entrambi i casi, che l' idrossilammina si addizioni in principio alla molecola del composto aromatico colmandone le lacune:

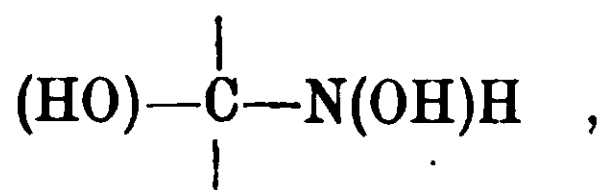
H
C
H
H
C
H
H
C
H(HO)N
H
C
N(OH)H
NH

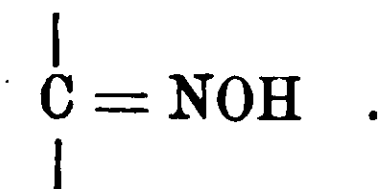
H OH
H—C C — N(OH)H
HO
C
H(OH)N
H
C
H
H—C C—N(OH)H .
H OH

Il composto esametilenico si trasforma poi subito, per spontanea eliminazione di tre molecole d' acqua, nella triossima, mentre il derivato pirrolidinico diventa succindialdossima per eliminazione d'una molecola d'ammoniaca. La corrispondenza dei due fenomeni

è, come si vede, soddisfacente perchè in entrambi i casi l' atomo di carbonio, a cui rimane attaccato il residuo ossimico, ha le sue valenze impegnate in modo analogo :

$$\begin{array}{l} \quad\;\; | \;\diagup H \\ \quad\;\; C \\ \quad\;\; | \;\diagdown H \\ N - C - N(OH)H \\ H \quad | \\ \quad\;\; H \end{array} \qquad \text{che dà} \qquad \begin{array}{l} | \;\diagup H \\ C \\ | \;\diagdown H \\ C = NOH \\ | \\ H \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\; | \;\diagup H \\ \qquad\; C \\ \qquad\; | \;\diagdown H \\ HO - C - N(OH)H \\ \qquad\; | \end{array} \qquad \text{che si trasforma in} \qquad \begin{array}{l} | \;\diagup H \\ C \\ | \;\diagdown H \\ C = NOH \;. \\ | \end{array}$$

Noi crediamo del resto che nella formazione delle ossime dalle aldeidi e dai chetoni, l' idrossilammina agisca, in una prima fase della reazione, in modo analogo all'ammoniaca, dando cioè origine ad un prodotto d'addizione instabile, contenente il residuo:

$$\begin{array}{c} | \\ (HO)-C-N(OH)H \quad , \\ | \end{array}$$

il quale composto passa subito per spontanea eliminazione d' acqua, alla forma ossimica :

$$\begin{array}{l} | \\ C = NOH \quad . \\ | \end{array}$$

Il pirrolo possiede dunque una configurazione corrispondente alla Fig. 5 ed è da rappresentarsi con la formola coi due doppi legami $\alpha\beta$ e $\alpha'\beta'$.

Nel furfurano il residuo " C_4H_4 „ ha senza dubbio una configurazione tale, che i suoi doppi legami non differiscono per le loro proprietà dalle lacune dei composti non saturi della serie grassa. L' acido piromucico addiziona quattro atomi di bromo e viene facilmente ossidato dal permanganato potassico. Quest'ultimo carattere è, secondo Baeyer (1), uno dei più importanti per deter-

(1) L. Annalen. 245, pag. 149.

minare la resistenza dei doppi legami nei composti aromatici. La configurazione dell' anello furfuranico dipenderà dalle dimensioni dell' atomo d' ossigeno, le quali saranno certo minori di quelle dello zolfo e forse poco diverse da quelle dell' azoto. Il piano dei doppi legami sarà perciò probabilmente normale a quello degli atomi di carbonio.

Sui prodotti d'ossidazione dei tiofeni bromurati.

Le esperienze che descriviamo nel presente capitolo formano il seguito di quelle eseguite da Ciamician e Silber (1) intorno alla ossidazione dei derivati alogenati del pirrolo, per determinare la posizione dei radicali, che ne sostituiscono gli idrogeni metinici. Gli studi di Ciamician e Silber dimostrarono, che la maggior parte dei derivati del pirrolo, che si ottengono per sostituzione diretta, contengono i radicali in posizione α. Rimaneva da sperimentare il comportamento dei derivati della serie β, che nel pirrolo non è stato ancora eseguito. Noi abbiamo studiato perciò i prodotti d' ossidazione non soltanto del tiofene bromurato, ma anche quelli dei due tiotoleni, appunto per colmare in certo modo questa lacuna.

I tiofeni reagiscono in modo assai violento coll' acido nitrico; moderando opportunamente l' azione di quest' ultimo, si formano prodotti nitrici senza che il nucleo venga alterato. I tiofeni completamente bromurati, essendo più resistenti e non potendo dare prodotti di sostituzione, si prestano invece assai bene allo studio delle trasformazioni del nucleo tiofenico.

I. *Comportamento del tetrabromotiofene.*

Il tetrabromotiofene venne preparato, seguendo il metodo descritto da Vittorio Meyer (2), per azione del bromo sul tiofene sintetico, ottenuto dal succinato sodico. Il prodotto, perfettamente puro, venne trattato in vari modi coll'acido nitrico. Se si impiega acido nitrico di concentrazione ordinaria, l'azione è a freddo assai

(1) Gazz. chim. **17**, pag. 269.

(2) Die Thiophengruppe 1888, pag. 79.

lenta, ma anche con un acido più concentrato della densità 1,47 e con quello fumante ($d = 1,52$) il tetrabromotiofene rimane in principio inalterato e soltanto dopo qualche tempo si scioglie nel liquido. Trattando 1 parte di tetrabromotiofene con 10 parti di acido nitrico fumante ($d = 1,52$), raffreddato con un miscuglio di neve e sale, il composto da principio rimane inalterato al fondo del vaso e si trasforma, dopo qualche tempo, in una materia semisolida brunastra, mentre il liquido va acquistando un colore rosso. Togliendo il miscuglio frigorifero ed abbandonando il tutto a sè stesso, avviene a poco a poco una soluzione completa, con sviluppo di calore e produzione di bromo libero. Se si versa il liquido lentamente e con cura nell' acqua fredda, si osserva la separazione d'una materia bianca e cristallina, che però tosto si ridiscioglie. La soluzione acquosa è colorata in giallo e contiene in sospensione delle goccie oleose, che però dopo qualche giorno spariscono assieme al colore giallo del liquido, che diviene perfettamente limpido e scolorato. Estraendo questo con etere, dopo avere neutralizzato in gran parte l' acido nitrico libero colla potassa, si ottiene in gran quantità una materia bianca e cristallina, che ha tutti i caratteri dell' *anidride dell' acido bibromomaleico.* Il rendimento è quasi teoretico.

Noi abbiamo trovato, che il punto di fusione del nostro prodotto era alquanto superiore a quello che ordinariamente si attribuisce all'anidride bibromomaleica e perciò abbiamo purificato con grande cura il composto ottenuto, per elimiuare ogni dubbio intorno a questa ccstante.

Il prodotto greggio venne seccato nel vuoto sulla calce ed indi distillato ripetutamente in una corrente di anidride carbonica secca, raccogliendo soltanto la porzione che passava per ultimo.

La materia bianca e cristallina, così ottenuta, venne sciolta a caldo nel benzolo e precipitata con etere petrolico. Ripetendo due volte questa operazione, il punto di fusione dell' anidride si mantenne costante a 117-118°, come era stato trovato da principio. L' anidride bibromomaleica fonde a questa temperatura e non a 114-115°, come s'era creduto finora.

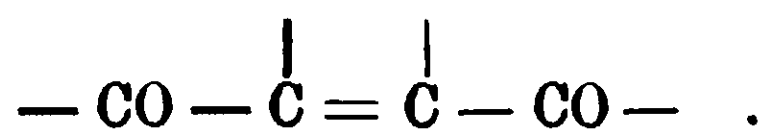
La purezza del nostro prodotto venne accertata dalla seguente analisi.

0,2483 gr. di materia dettero 0,3652 gr. AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_4Br_2O_3$
Br	62,58	62,50

Noi abbiamo inoltre studiato l'azione dell'acido cromico sul tetrabromotiofene, per vedere se anche in questo caso si formassero prodotti contenenti la catena fondamentale :

$$-CO-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CO- \quad .$$

Le ricerche fatte in proposito non ci hanno dato però risultat molto concludenti, perchè il tetratrobromotiofene viene attaccato assai difficilmente dall' acido cromico ed i prodotti che risultano si formano in quantità così piccole, da non permettere nessuna considerazione teoretica sull'andamento del fenomeno.

Noi abbiamo impiegato una soluzione del tetrabromotiofene in acido acetico a 90 per cento ed anidride cromica in eccesso. Bollendo a lungo, il liquido diventa verde e versando nell' acqua si ottiene un precipitato giallo, che contiene ancora in gran parte il composto inalterato. Per ottenere una trasformazione completa bisogna operare in modo, che la maggior parte del tetrabromotiofene venga distrutta. A tale scopo si tratta, a poco a poco, una soluzione bollente di 3 gr. del composto bromurato in 50 cc. d' acido acetico al 90 per cento, con 5 gr. d' anidride cromica. Verso la fine dell'operazione si sviluppano copiosamente vapori di bromo e si separa, in seno al liquido bollente, un composto cristallino di colore giallo-ranciato. Questa assai singolare sostanza è insolubile quasi in tutti i solventi e si può purificare già per sola ebollizione con alcool. Essa si presenta in squamette splendenti, che scaldate sulla lamina di platino si volatilizzano in gran parte senza fondere, formando un vapore colorato in giallo. Scaldata in tubicino, comincia a colorarsi in bruno a circa 240^0 ed a 310^0 non fonde ancora. È sublimabile. Noi abbiamo analizzato la sostanza bollita semplicemente con alcool e quella purificata per cristallizzazione dal xilene bollente. Essa è, come si disse, quasi insolubile nei solventi ordinari, nel xilolo bollente si scioglie tanto da poterla fare cristallizzare, impiegando però molto liquido e bollendo a lungo. La soluzione è colorata in giallo-ranciato e

depone per raffreddamento dei cristallini dello stesso colore. La materia, che rimane in soluzione, ha però proprietà assai diverse da quella che si separa e per ottenerla conviene concentrare fortemente il liquido.

Le analisi dettero numeri, che conducono alla formola:

$$C_9Br_4S_2O_2 \quad ,$$

che noi pubblichiamo con riserva.

I. 0,2106 gr. di sostanza, bollita con alcool, dettero 0,3049 gr. di AgBr e 0,1908 gr. di $BaSO_4$.

II. 0,1908 gr. di sostanza, cristallizzata una sola volta dal xilolo bollente, diedero 0,1732 gr. di $BaSO_4$.

III. 0,1709 gr. di sostanza, cristallizzata tre volte dal xilolo bollente e seccata a 140°, dettero 0,2463 gr. di AgBr.

IV. 0,1660 gr. di sostanza, come sopra, dettero 0,1507 gr. di $BaSO_4$.

V. 0,1534 gr. di sostanza, come sopra, dettero 0,1169 gr. di CO_2 e 0,0124 gr. di H_2O.

VI. 0,2757 gr. di sostanza, come sopra, dettero 0,2070 gr. di CO_2 e 0,0067 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato						calcolato por $C_9Br_4S_2O_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	—	—	—	—	20,78	20,48	20,61
H	—	—	—	—	0,89 (1)	0,27	—
Br	61,60	—	61,32	—	—	—	61,07
S	12,43	12,46	—	12,46	—	—	12,21

Non è possibile per ora fare nessuna supposizione sulla costituzione chimica di questo corpo, che si forma in assai piccola quantità. Esso si scioglie nella liscivia di potassa bollente con colorazione bruna, colla potassa alcoolica dà già a freddo un liquido colorato in rosso, che per ebollizione diventa giallo. Bollendolo con una soluzione alcoolica di cloridrato d'idrossilammina rimane

(1) L'eccesso d'idrogeno non è da attribuirsi ad impurezza della sostanza, ma ad un errore incorso nell'analisi, del quale s'è trovata la causa.

inalterato, mentre riscaldandolo direttamente con fenilidrazina, oppure bollendolo con una soluzione acetica o xilenica di questo reattivo, si formano dei prodotti amorfi molto colorati.

Nel xilolo, che ha servito a purificare il composto ora descritto, rimane disciolta una materia, che è molto più solubile. Concentrando fortemente il liquido, si separa e forma dei fiocchi gialli, amorfi, che fondono verso i 220° e che sono facilmente solubili anche nel benzolo. L' etere petrolico la precipita dalle soluzioni allo stato amorfo. Non è improbabile che questo corpo sia un prodotto di scomposizione della materia poco solubile che abbiamo analizzato.

Per studiare la natura di questi composti sarebbe necessario impiegare una grande quantità di tetrabromotiofene.

II. *Comportamento dell'α-tribromotiotolene.*

L' α-metiltiofene impiegato per questi studi venne preparato per sintesi col metodo di Paal (1) dall'acido levulinico, per azione del solfuro di fosforo. La trasformazione nel composto tribromurato avviene facilmente seguendo le indicazioni di Vittorio Meyer (2), ed il prodotto da noi ottenuto aveva il suo punto di fusione a 86° in corrispondenza con quello trovato da questo autore. I tribromotiotoleni agiscono prontamente coll' acido nitrico ed in modo molto energico; giova quindi aggiungere lentamente il composto all' acido raffreddato. Noi abbiamo operato come segue: 1 parte (uno o due grammi per volta) di tribromotiotolene venne introdotta a poco a poco in 10 parti di acido nitrico della densità 1,52, raffreddato con neve e sale; appena la sostanza viene in contatto con l'acido vi si scioglie con leggero sibilo, colorando il liquido in rosso-bruno. Questo emette vapori rossi, ma non si osserva la separazione di bromo. Ad operazione terminata si versa l' acido in 60 parti d' acqua fredda, che si colora in giallo e si intorbida alquanto. Per estrarre con etere il nuovo composto formatosi, è conveniente neutralizzare con soda o potassa la maggior parte dell'acido nitrico. L'estratto etereo lascia indietro un residuo

(1) Berl. Berichte XIX, 556.
(2) Die Thiophengruppe, pag. 38.

oleoso, giallognolo, che contiene ancora acido nitrico. Per liberarlo da questo lo si scioglie nell' acqua calda, in cui non è molto solubile, si filtra la soluzione, perchè contiene in sospensione delle goccette oleose, e si ripete l'estrazione con etere. Il prodotto, così ottenuto, è sempre oleoso e colorato in giallo, ma si solidifica dopo qualche tempo, massime se viene fortemente raffreddato ed agitato con poca acqua. La materia solida, filtrata e seccata nel vuoto, venne purificata sciogliendola a caldo nel benzolo e precipitando la soluzione con etere petrolico. Ripetendo alcune volte questo trattamento si ottengono prismetti senza colore, che fondono a 78-79°. — Da 12 gr. di α-tribromotiotolene abbiamo avuto 6 gr. del composto perfettamente puro.

Le analisi conducono alla formola:

$$C_5H_4Br_2O_3 \quad ,$$

che è quella dell'acido bibromoacetilacrilico.

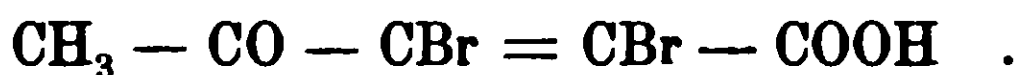
I. 0,2833 gr. di sostanza, dettero 0,2313 gr. di CO_2 e 0,0434 gr. di H_2O.

II. 0,2980 gr. di materia, dettero 0,4114 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_5H_4Br_2O_3$
	I.	II.	
C	22,26	—	22,06
H	1,70	—	1,47
Br	—	58,74	58,82

Per i nostri studi la formazione di questo acido presentava un notevole interesse e perciò era necessario dimostrare sperimentalmente che esso possedesse la costituzione dell'*acido bibromoacetilacrilico* da noi supposta:

$$CH_3 - CO - CBr = CBr - COOH \quad .$$

Il composto, da noi ottenuto, si scioglie nei carbonati alcalini con effervescenza; la potassa probabilmente lo scompone e si ottiene un liquido colorato in giallo. Trattando la sua soluzione

acetica con fenilidrazina si produce, dopo qualche tempo, un precipitato, formato da aghi giallastri, che si possono fare cristallizzare dall' alcool diluito. Questo prodotto non sembra però essere una sostanza unica, perchè fonde fra 84° e 100°. Evidentemente nell'azione della fenilidrazina viene in parte eliminato il bromo e ciò rende troppo complicata la reazione.

Non potendo per questa via raggiungere lo scopo, abbiamo studiato i prodotti di riduzione del nuovo acido, impiegando come riducente l' amalgama di sodio in soluzione acida. La soluzione acquosa dell'acido venne trattata con una piccola quantità di acido solforico ed indi agitata con amalgama di sodio al 2,5 per cento. Questa venne aggiunta a poco per volta, fino ad arrivare a 30 gr. per 2 gr. di acido impiegato, avendo però sempre cura, che il liquido rimanga leggermente acido. Il liquido separato dal mercurio fu in fine trattato con un forte eccesso d' acido solforico diluito ed estratto con etere. Si ottiene un prodotto oleoso, che contiene ancora bromo, il quale sembra non possa essere completamente eliminato nelle condizioni in cui noi abbiamo operato. Supponendo che il prodotto di riduzione contenesse un acido monobromolevulinico assieme ad acido levulinico, l' abbiamo trattato con bromo per ottenere un acido bibromolevulinico facilmente riconoscibile. Difatti aggiungendo alla soluzione cloroformica la quantità necessaria di bromo e svaporando il solvente, resta indietro una materia oleosa, che non tarda a solidificarsi e che, cristallizzata ripetutamente dal cloroformio, si presenta in aghetti bianchi, il di cui punto di fusione, 114-115°, coincide con quello d'uno degli acidi bibromolevulinici.

Anche l' analisi venne a confermare la composizione del prodotto.

0,1440 gr. di materia, dettero 0,1984 gr. di AgBr.

In 100 parti:

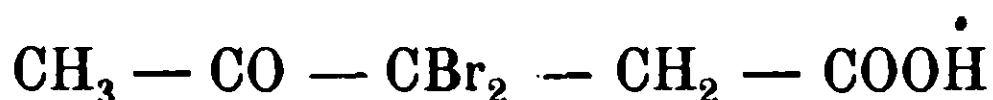
	trovato	calcolato per $C_5H_6Br_2O_2$
Br	58,62	58,40

L' acido bibromolevulinico, che fonde a 114-115°, è quello che si forma direttamente trattando l' acido levulinico con bromo, ma la sua costituzione non è stata ancora determinata con certezza.

Wolff (1) suppone che esso abbia una delle due seguenti formole:

$$CH_3 - CO - CBr_2 - CH_2 - COOH$$

oppure

$$CH_2Br - CO - CHBr - CH_2 - COOH \quad ,$$

di cui la prima avrebbe la maggiore probabilità.

Per la questione, che avevamo a risolvere, non importava, del resto, conoscere esattamente la costituzione dell'acido bromolevulinico formatosi, perchè sarebbe stato già sufficiente ottenere l'acido levulinico. Le nostre esperienze dimostrano, che il prodotto di ossidazione dell' α-bromotiotolene contiene la catena fondamentale di atomi propria all' acido levulinico, e la sua costituzione deve essere perciò quella dell' acido bibromoacetilacrilico, come avevamo supposto.

Ci resta ancora ad indicare alcune proprietà di questo acido, delle quali non abbiamo fatto menzione finora. L' acido αβ-acetilbibromoacrilico, che fonde a 78-79^0, è poco solubile nell' acqua fredda, facilmente nella calda, da cui può essere agevolmente cristallizzato. Nell'etere e nell'alcool è del pari molto solubile. Si scioglie pure abbastanza facilmente nel benzolo, mentre è insolubile nell'etere petrolico.

Svaporando lentamente una soluzione benzolica, si ottengono facilmente cristalli bene sviluppati, che furono studiati dal dottor G. B. Negri, alla cui cortesia dobbiamo le seguenti misure:

" Sistema cristallino: trimetrico.

" $a : b : c = 0{,}63807 : 1 : 0{,}46704$.

" Forme osservate: (010), (110), (101), (111) riunite costante-
" mente in una sola combinazione.

(1) L. Annalen. 260, pag. 85.

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
010 : 1 1 1	69°,15'—69°,32'	69°,21'	*	8
110 : 1 1 1	49 ,01 —49 ,04	49 ,02	*	6
010 : 1 1 0	57 ,22 —57 ,37	57 ,28	57°,28'	10
110 : 1 $\bar{1}$ 0	65 ,07 —65 ,11	65 ,10	65 ,05	6
111 : 1 0 1	20 ,15 —21 ,00	20 ,42	20 ,39	8
111 : $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	81 ,59—86 ,06	82 ,02 ½	81 ,56	2
111 : $\bar{1}$ 1 1	67 ,06—67 ,12	67 ,09	67 ,06	2
101 : $\bar{1}$ 0 1		72 ,12	72 ,24	1
110 : 1 0 1	60 ,11 —60 ,43	60 ,27	60 ,08	2
110 : 1 $\bar{1}$ 1	73 ,55 —73 ,59	73 ,57	73 ,58	2
111 : $\bar{1}$ 0 1	73 ,09 —73 ,49	73, 27	73 ,34	4

Fig. 1.

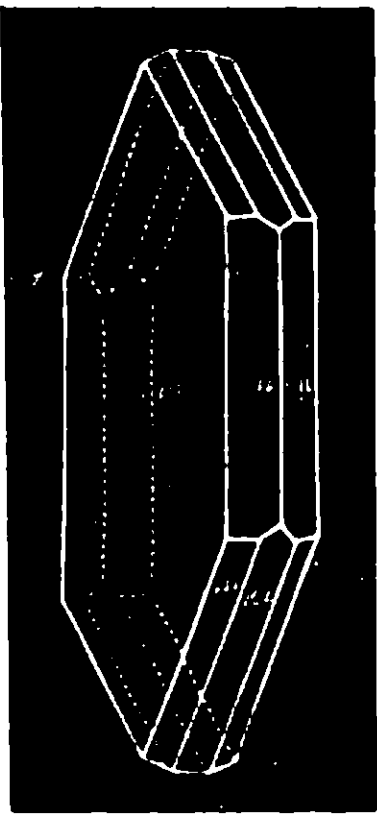



Fig. 2.

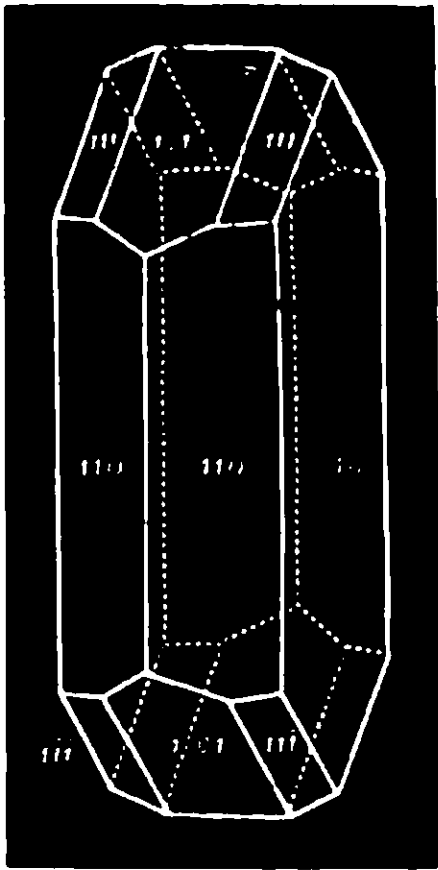
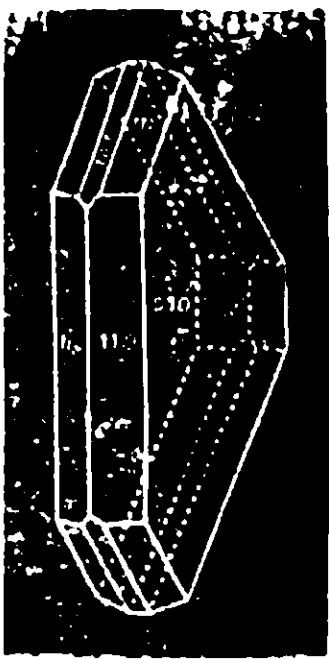



Fig. 3.

" Cristalli vistosi, incolori, con facce lucentissime, d'abito assai " variabile. Generalmente laminari secondo (010) ed allungati nel " senso di [001] (Fig. 1) ; alcune volte prismatici ed allungati " pure secondo [001] (Fig. 2), altre volte laminari secondo (010) " e con apparenza spiccatamente emimorfica rispetto agli assi x " e z (Fig. 3). V' hanno poi dei casi in cui le facce delle singole

" forme sono di estensione così differente, che i cristalli assumono
" un aspetto triclino. Le facce predominanti sono quelle di (010),
" (110), (111), mentre lo (101) sono di solito assai strette , però
" anche esse, in qualche cristallo, appariscono ampie e permettono
" buone misure.

" Al goniometro le facce di tutte le forme riflettono immagini
" semplici e nette.

" Sfaldatura (010) perfetta.

" Piano degli assi ottici (100), i quali escono attraverso (010);
" bisettrice acuta b ; $\rho < v$. "

Il tribromo-α-tiotolene viene ossidato anche dall' acido cromico in soluzione acetica ed il prodotto che si ottiene, presenta grande somiglianza con quello proveniente dal tetrabromotiofene , tanto che è possibile sia la medesima sostanza.

III. *Comportamento del β-tribromotiotolene.*

Il β-tiotolene fu preparato dall' acido pirotartrico , distillando, conformemente alle indicazioni di Volhard ed Erdmann (1), il suo sale sodico con solfuro di fosforo. Le proprietà del tiotolene ottenuto erano corrispondenti a quelle descritte da questi autori e così pure quelle del suo derivato tribromurato, che fondeva a 34°. L'ossidazione con acido nitrico fu eseguita in modo simile a quella del α-tribromotiotolene. La sostanza venne introdotta in una quantità 10 volte maggiore del suo peso d'acido nitrico, della densità 1,52, raffreddato con neve e sale. I fenomeni, che si osservano, sono anche in questo caso presso a poco gli stessi. L'acido agisce prontamente sul composto tiofenico , il quale si scioglie colorandolo in rosso. Al fondo del vaso si separa però questa volta del bromo. Versando tutto nell'acqua si ottiene una soluzione limpida, che venne trattata nel modo già indicato. Il prodotto della reazione è un liquido oleoso, che però si solidifica facilmente. Lasciandolo per qualche giorno nel vuoto sulla calce per liberarlo del tutto dall'acido nitrico, esso forma una massa opaca , bianca o leggermente colorata in giallo. Da 6 gr. di tribromotiotolene si ottennero 5 gr. del prodotto greggio. Per purificarlo lo si scioglie nel

(1) Berl. Ber. **18**, 454.

benzolo, in cui è molto solubile, e dopo avere scolorato la soluzione con nero animale, la si precipita con etere petrolico. Nel benzolo rimangono insolubili piccolissime quantità d' una sostanza gialla semisolida. Ripotendo più volte la precipitazione del composto con etere petrolico in soluzione benzolica, si ottengono squamette senza colore, che fondono a 100-101°.

L'analisi dimostra, che il prodotto ha la composizione dell' *anidride bromocitraconica :*

$$C_5H_3BrO_3 \quad .$$

0,2168 gr. di sostanza, dettero 0,2136 gr. di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_3BrO_3$
Br	41,92	41,88

Le proprietà della sostanza da noi ottenuta corrispondono perfettamente a quelle dell'anidride monobromocitraconica; soltanto il punto di fusione da noi osservato è di un grado più elevato di quello trovato da Fittig e Krusemark (1). Questa lieve differenza è però senza dubbio da ascriversi all'avere noi impiegato un termometro di Zincke, la di cui scala incomincia a + 40°, in modo che le temperature direttamente osservate non hanno quasi bisogno d' essere corrette.

IV. *Ricerche sull' andamento quantitativo dell' ossidazione dei bromotiofeni con l' acido nitrico.*

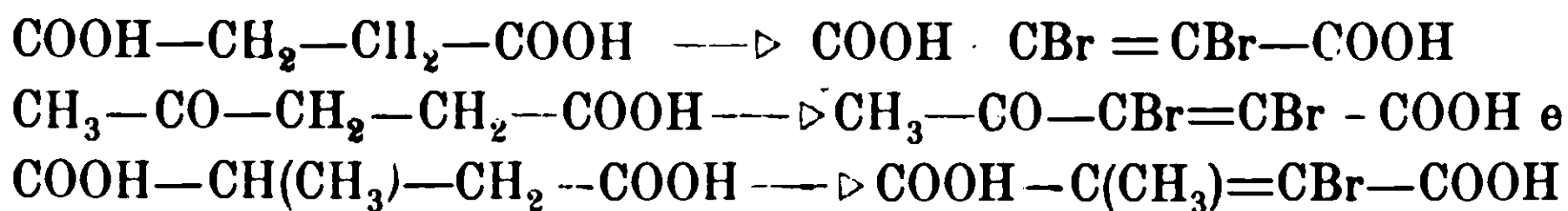
La reazione ora descritta, che avviene fra i tiofeni bromurati e l' acido nitrico, non solo dimostra l' analogia di comportamento del nucleo tiofenico con quello pirrolico e furfuranico, ma presenta anche un certo interesse per la determinazione della posiziono dei radicali alcoolici, che sostituiscono l' idrogeno nel tiofene. Se la costituzione dei due tiotoleni non fosse stata già nota, le nostre esperienze l' avrebbero determinata. In ogni modo esse provano,

(1) L. Annalen. 206, 19.

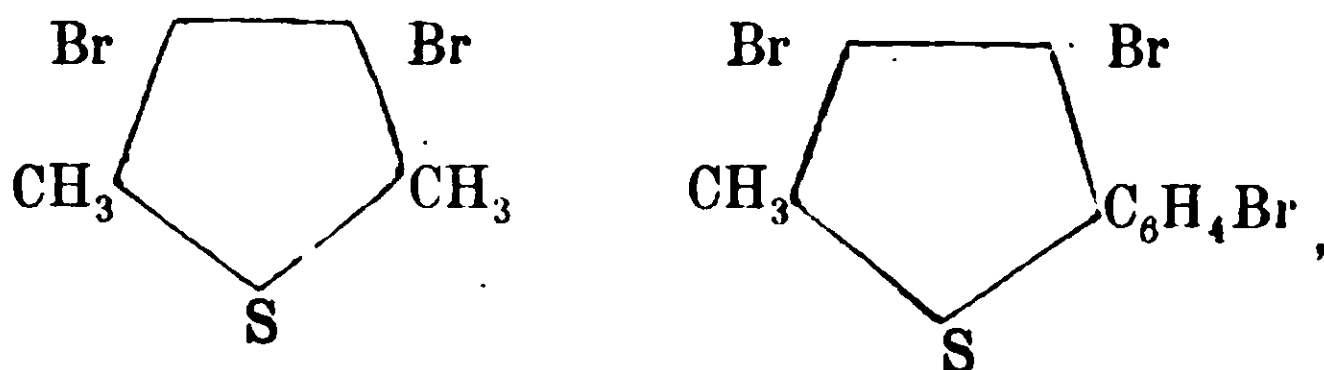
che la formazione dei nuclei tiofenici dagli acidi levulinico e pirotartrico avviene realmente nel modo che s'era supposto.

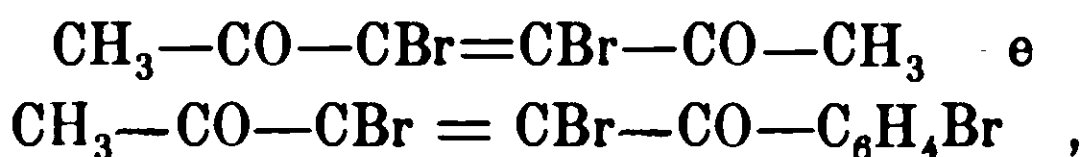
L'ossidazione dei tiofeni bromurati coll'acido nitrico, può essere considerata, in certo modo, come un' inversione del processo sintetico dei tiofeni corrispondenti, perchè i prodotti di scomposizione sono analoghi alle sostanze con cui vennero eseguite le sintesi.

Il tiofene, che si ottiene dall'acido succinico per azione del solfuro di fosforo, produce nell' ossidazione del suo derivato tetrabromurato l'acido bibromomaleico, e nello stesso modo l'α-metiltiofene ed il β-metiltiofene, che si ottengono rispettivamente dagli acidi levulinico e pirotartrico danno, gli acidi bibromoacetacrilico e bromocitraconico.

$$COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow COOH\ CBr{=}CBr{-}COOH$$
$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CBr{=}CBr{-}COOH \text{ e}$$
$$COOH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH \longrightarrow COOH{-}C(CH_3){=}CBr{-}COOH$$

Queste ricerche meritano d' essere proseguite, applicandole agli altri derivati *monosostituiti del tiofene*, per vedere, se le regole da noi stabilite si verificano generalmente.

I tiofeni bisostituiti hanno invece, a quanto sembra, un comportamento diverso. I loro derivati bromurati danno per azione dell' acido nitrico sostanze liquide o amorfe, che presentano al loro studio quasi insuperabili difficoltà.

Noi abbiamo sperimentato coll' *αα'-dimetilbibromotiofene* e coll' *αα'-metilfeniltribromotiofene*

con la speranza d'ottenere i composti chetonici corrispondenti:

$$CH_3{-}CO{-}CBr{=}CBr{-}CO{-}CH_3 \quad \text{e}$$
$$CH_3{-}CO{-}CBr = CBr{-}CO{-}C_6H_4Br \quad ,$$

e sebbene i prodotti formatisi sieno ancora di natura sconosciuta,

pure ci sembra non possiedano i caratteri dei due chetoni indicati.

L' $\alpha\alpha'$-dibromotioxene reagisce violentemente sull' acido nitrico ($d = 1,52$), raffreddato a -18^0, ed il liquido, diluito con acqua, cede all' etere una materia oleosa, densa, giallognola, che non si solidifica e che sembra non si combini con la fenilidrazina.

L' $\alpha\alpha'$-tribromometilfeniltiofene, che, per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica, dà l' acido *p*-bromobenzoico (1), si scioglie prontamente nell' acido nitrico ($d = 1,52$), raffreddato con neve e sale, ed il liquido, versato nell' acqua, produce un precipitato d'una materia fioccosa gialla, amorfa, ribelle a tutti i nostri tentativi, diretti a trasformarla in un prodotto cristallino bene definito. Bollendola a lungo con acido nitrico si forma, è vero, una sostanza di indistinta struttura cristallina, ma il prodotto, anco dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo, ha un punto di fusione così indeciso da non invogliare ad uno studio ulteriore.

Resultati del pari poco soddisfacenti abbiamo ottenuto nei tentativi di seguire quantitativamente l' andamento dell' ossidazione dei tiofeni bromurati. Impiegando un acido nitrico meno concentrato, della densità 1,45 fino a 1,47, ed interrompendo dopo un certo tempo la reazione, si può dedurre, misurando la quantità di acido solforico formatasi, il grado della trasformazione avvenuta. Noi abbiamo fatto in proposito numerose esperienze, allo scopo di vedere se in questo modo si potesse determinare la resistenza relativa del nucleo tiofenico nei suoi derivati. I resultati hanno però dimostrato, che questa reazione non si presta a tale scopo, perchè sul suo andamento influiscono in sommo grado le condizioni in cui si opera.

Per dare un'idea di queste misure, ne riporteremo alcune, sebbene non corrispondano al concetto per cui furono istituite. I tiofeni bromurati venivano posti in contatto coll' acido nitrico, di una data concentrazione, in condizioni per tutti perfettamente identiche, durante un certo spazio di tempo, alla temperatura di 0^0. Per interrompere l' azione, si trattava il miscuglio con una grande quantità di acqua e si estraeva immediatamente con etere

(1) Vedi C. Paal — Furfuran, Thiophen und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren. Habilitationsschrift (Würzburg 1890), pag. 115.

la parte del composto rimasta inalterata. Nel liquido acquoso veniva poi determinato l' acido solforico con le norme ordinarie e dalla quantità di questo si deduceva il grado della trasformazione avvenuta.

Impiegando l' acido nitrico della densità di 1,47 (a 13°) e lasciandolo agire sui tiofeni bromurati per 18 minuti, si ebbero i seguenti risultati. La quantità di acido stava a quella del tiofene bromurato come 30 a 1.

Tetrabromotiofene:	quantità trasformata:	2,92 per cento.
α-tribromotiotolene:	" "	84,62 per cento.
β-tribromotiotolene:	" "	72,00 per cento.

Con un acido nitrico più diluito, della densità 1,45 (a 15°), si ebbero, operando nello stesso modo, con una durata dell' azione di 51 minuti, i seguenti numeri:

α-tribromotiotolene:	quantità trasformata:	24,14 per cento.
β-tribromotiotolene:	" "	31,12 per cento.

Impiegando un acido più diluito il β-tribromotiotolene venne dunque attaccalo maggiormento del suo isomero. Noi crediamo che queste differenze provengano segnatamente dal fatto, che le quantità di bromo, che si liberano da quosti composti, non sono le stesse, per cui, massime in presenza d'un acido nitrico più diluito, l'azione ossidante del bromo potrà influire in modo diverso nei diversi casi.

Noi crediamo che queste ricerche, convenientemente modificate, potranno condurre a resultati migliori ed in questo senso saranno forse continuate.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, aprile 1891.

Sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di acido borico e mannite;

nota di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 23 maggio 1891*).

Lo studio della *conducibilità elettrica* delle soluzioni di acido borico e mannite, mi ha condotto, lo scorso anno (1), alla scoperta di un equilibrio chimico, ed alla determinazione del rapporto molecolare secondo il quale l'acido borico e la mannite si uniscono nelle soluzioni acquose. Questa proprietà fisica è però, da sola, insufficiente a stabilire, in valore assoluto, la quantità della combinazione formatasi; essa non porta alla conoscenza chè della quantità relativa di questa, e quindi anche solamente del rapporto che esiste fra le quantità di acido borico e mannite, che, nell'equilibrio dato, reciprocamente si equivalgono. Si sa infatti, che la conducibilità elettrica di un elettrolito dipende non solamente dalla quantità di esso, cioè dalla concentrazione delle sue soluzioni, ma benanco dal numero e dalla natura degli joni contenuti nella molecola, dalla velocità colla quale questi joni si muovono, e sopratutto poi dal numero delle molecole dissociate. Nel caso dell'acido borico e della mannite mentre sarebbe possibile calcolare con una certa approssimazione la velocità degli joni, perchè determinata sopratutto da quella dell'idrogeno, nulla è conosciuto sugli altri fattori della conducibilità elettrica.

Sto occupandomi perciò di tentare, per altra via, una determinazione delle quantità assolute di acido borico e mannite che si trovano combinate in soluzioni acquose; ed in questa nota comunico il risultato ottenuto dallo studio dei punti di congelamento di queste soluzioni.

È noto che la differenza Δ fra il punto di congelamento di un solvente e quello di una soluzione, è, in generale, collegata colla quantità di sostanza disciolta dalla relazione

$$\Delta = r\frac{n}{g}$$

dove n è il numero di grammimolecole del corpo disciolto e g è

(1) Vedi la mia Memoria in questa Gazzetta Chimica.

il peso del solvente; r è una costante che dipende dalla natura del solvente e dalle unità di misura impiegate. Per l' acqua, ed ove Δ venga espresso in gradi e g in grammi, il valore di r è dato da 1850 (Raoult), corrispondentemente al valore calcolato 1890 (Van't Hoff). Se nello stesso solvente si trovano contemporaneamente disciolte due o più sostanze, e non si ha ragione per ritenere che queste esercitino azioni reciproche le une su le altre, la pressione osmotica totale, è data dalla somma delle pressioni osmotiche dovute a ciascuna di esse, e l' abbassamento termometrico Δ è quindi determinato dalla stessa relazione, dove per n si intenda la somma dei numeri di grammimolecole, di ciascun corpo disciolto. Se invece due o più molecole delle diverse sostanze presenti si riuniscono fra di loro, si ha una corrispondente diminuzione del valore di n, e la costante r calcolata in base all'abbassamente termometrico trovato, e colla formola $r = \frac{g\Delta}{n}$, è più piccola che il valore normale.

Nel seguente quadro si trovano indicati nelle prime tre colonne rispettivamente le quantità, in grammi, di acido borico e di mannite che vennero disciolte nelle corrispondenti quantità di acqua indicate. Sotto n_1 si trovano calcolati i numeri di grammimolecole di acido borico, sotto n_2 quelli per la mannite, e sotto n si trovano le somme $n_1 + n_2$ cioè i numeri (1) di grammimolecole dei corpi disciolti; nella seguente colonna si trovano (2) i valori dei quozienti $\frac{n}{g}$; e sotto Δ si trovano i corrispondenti abbassamenti termometrici, osservati nell'apparecchio di Beckmann. Finalmente nell'ultima colonna sono calcolati i valori (3) della costante, r per ciascuna soluzione studiata. La mannite e l'acido borico, adoperati, vennero purificati per successive cristallizzazioni, e seccati sull'acido solforico.

(1) Moltipl. per 10^2.
(2) Moltipl. per 10^3.
(3) Divisi per 10^2.

Quantità di acido borico	Quantità di mannite	Quantità di acqua g	n_1	n_2	n	$\frac{n}{g}$	Δ	r
—	0,5518	20,0	—	0,3031	0,3031	0,151	0°,29	19,2
0,488	2,867	97,8	0,787	1,575	2,362	0,241	0 ,45	18,6
0,3153	—	20,0	0,5085	—	0,5085	0,254	0 ,49	19,2
—	1,051	20,0	—	0,5774	0,5774	0,288	0 ,55	19,1
0,9765	2,865	97,5	1,575	1,575	3,15	0,323	0 ,59	18,2
1,085	2,517	97,6	1,750	1,383	3,133	0,321	0 ,59	18,3
0,3153	0,6583	20,0	0,5085	0,3617	0,8702	0,435	0 ,77	17,7
0,3500	0,5518	20,0	0,5645	0,3031	0,8676	0,434	0 ,78	17,9
0,5295	—	20,0	0,8540	—	0,8540	0,427	0 ,82	19,2
—	1,5861	20,0	—	0,8714	0,8714	0,436	0 ,83	19,0
0,9765	5,730	95,6	1,575	3,150	4,725	0,493	0 ,89	18,0
0,2565	1,051	20,0	0,4137	0,5774	0,9911	0,495	0 ,89	17,9
—	1,839	20,0	—	1,010	1,010	0,505	0 ,96	19,0
0,5295	0,5709	20,0	0,8540	0,3136	1,167	0,583	1 ,04	17,8
0,3500	1,224	20,0	0,5645	0,6725	1,237	0,618	1 ,08	17,4
—	2,086	20,0	—	1,146	1,146	0,573	1 ,09	19,0
0,3153	1,412	20,0	0,5085	0,7759	1,284	0,642	1 ,13	17,6
2,170	5,032	95,2	3,500	2,765	6,265	0,658	1 ,17	17,7
0,3153	1,665	20,0	0,5085	0,9150	1,423	0,712	1 ,25	17,5
0,5295	1,124	20,0	0,8540	0,6174	1,471	0,735	1 ,27	17,2
0,3500	1,777	20,0	0,5645	0,9763	1,541	0,770	1 ,34	17,4
0,6460	1,051	21,0	1,042	0,5774	1,619	0,771	1 ,34	17,3
0,5295	1,678	20,0	0,8540	0,9220	1,776	0,888	1 ,52	17,1
1,953	11,43	91,1	3,150	6,30	9,450	1,047	1 ,79	17,2

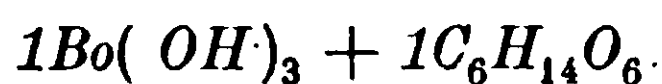
Osservando i valori di r dati in questo quadro, si vede che per le soluzioni le quali contengono contemporaneamente la man-

nite e l' acido borico, essi sono costantemente inferiori al valore normale 18,5, e questa differenza è tanto maggiore, quanto maggiore è il numero, $\frac{n}{g}$, di molecole disciolte. Solamente per le soluzioni le quali contengono od unicamente l' acido borico od unicamente la mannite, i valori di r sono invece superiori a 18,5, e questo anche per soluzioni relativamente concentrate. Questo fatto accenna dunque ad una azione reciproca della mannite e dell' acido borico; e se è vero che questa azione potrebbe essere anche di natura fisica, i fatti da me osservati, relativamente alla conducibilità elettrica di quelle soluzioni, portano però a credere che essa debba essere invece preferibilmente di *natura chimica.* Per soluzioni di concentrazione sufficiente, l'abbassamento nel valore della costante si può stabilire in cifra media eguale alla unità, cioè a circa il 5,4 % del valore di essa costante. Conseguentemente si può anche ritenere che abbia luogo una diminuzione del 5,4 % circa nel numero complessivo di molecole disciolte. Questa cifra, quale espressione del numero (1) di molecole di acido borico e di mannite che si combinano, è senza dubbio assai approssimativa; si deve tener conto che possono contribuire a determinarla, oltrechè il fatto della combinazione chimica, anche l' azione fisica delle due sostanze nelle soluzioni, corrispondentemente ad aggruppamenti od azioni molecolari; ed oltre di questa anche un certo grado di dissociazione elettrolitica nella combinazione. Può darsi che questi due fattori si elidano reciprocamente, ed allora il numero 5,4 % non sarà molto lontano dal vero.

A temperature superiori a quelle del punto di congelamento delle soluzioni studiate, il numero delle molecole combinate sarà in generale differente, conformente ai principi che regolano l' influenza della temperatura sullo stato degli equilibri chimici. Io ho, in questa occasione, fatto qualche misura della conducibilità elettrica delle soluzioni di mannite ed acido borico a temperature differenti, solamente per convincermi che l'equilibrio sopramenzio-

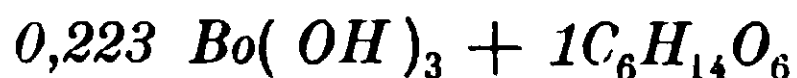
(1) Il numero reale di molecole di acido borico e mannite che si combinano è naturalmente alquanto superiore al 5,4 %, giacchè in questa combinazione hanno origine nuove molecole che nell' effetto crioscopico si aggiungono alle rimanenti.

nato sussiste egualmente, sebbene in uno stadio diverso. Ho a tale scopo comparato fra di loro quelle soluzioni che, conformemente ai risultati già da me ottenuti (1), offrono, per uno stesso volume, eguali conducibilità. Nei quadri seguenti si trovano pertanto, per ogni caso, indicati i numeri di grammimolecole di acido borico e mannite contenuti in un litro di soluzione, ed accanto le temperature e le rispettive conducibilità osservate:

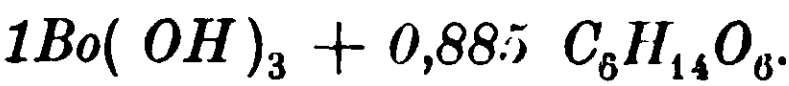
$$1Bo(OH)_3 + 1C_6H_{14}O_6.$$

Temperature	20^0	30^0	35^0	40^0	45^0	50^0
Conducibilità	118	118	118	117	115	112

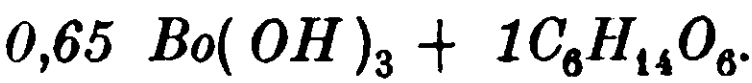
$$1Bo(OH)_3 + 0,5C_6H_{14}O_6.$$

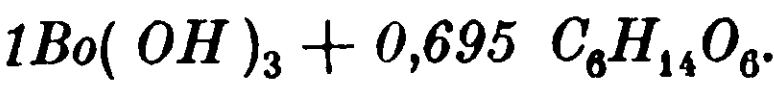
Temperature	20^0	30^0	35^0	40^0	45^0	50^0
Conducibilità	76, 5	76, 2	76, 0	75, 2	73, 5	71, 9

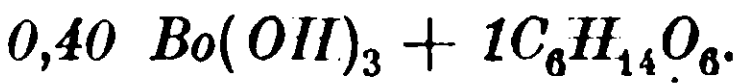
$$0,223\ Bo(OH)_3 + 1C_6H_{14}O_6$$

Temperature	20^0	30^0	35^0	40^0	45^0	50^0
Conducibilità	76, 1	76, 0	75, 6	74, 9	73, 6	72, 2

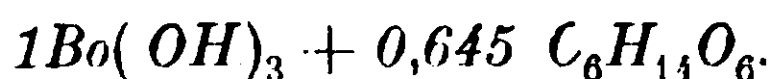
(1) Vedi la mia citata Memoria.

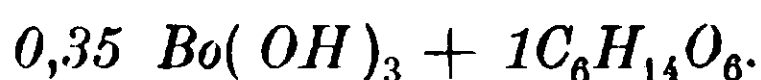
$1 Bo(OH)_3 + 0,885\ C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	35°	40°	50°
Conducibilità	112	111	110	108	106

$0,65\ Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	35°	40°	50°
Conducibilità	111	110	110	109	105

$1 Bo(OH)_3 + 0,695\ C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	40°	50°
Conducibilità	96, 7	96, 0	94, 2	90, 1

$0,40\ Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	40°	50°
Conducibilità	95, 7	95, 4	93, 8	89, 7

$1 Bo(OH)_3 + 0,645\ C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	40°	50°
Conducibilità	91, 5	91, 0	89, 3	86, 0

$0,35\ Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$.

Temperature	20°	30°	40°	50°
Conducibilità	91, 5	90, 8	89, 5	85, 5

Come si vede, quelle soluzioni le quali hanno una stessa conducibilità elettrica alla temperatura di 25°, presentano lo stesso fatto anche a temperature comprese fra 20° e 50°; le quantità di mannite e di acido borico che si equivalgono entro i limiti di temperature indicati sono dunque le stesse, ed è perciò ragionevole di ritenere che sono medesime anche le condizioni dell'equilibrio chimico. Si osserva poi che, le conducibilità elettriche delle soluzioni studiate diminuiscono lentamente col crescere della temperatura.

Ora è noto che a temperature basse, come quelle ora esperimentate, i coefficienti di temperatura delle conducibilità elettriche della maggior parte degli elettroliti sino ad oggi studiati hanno un valore positivo; Arrhonius ha fatto vedere (1) come, anche dal punto di vista teorico, a volume costante, le conducibilità elettriche degli elettroliti col crescere della temperatura debbano presentare un massimo, dopo il quale vanno diminuendo. Per l'acido ipofosforoso questo massimo si trova a 54-55°, dopo di che i coefficienti di temperatura hanno valori negativi; per la maggior parte degli altri elettroliti il massimo si trova a temperature molto più elevate.

(1) Zeitschrift für phys. Chemie IX, 112.

Nel caso della mannite e dell' acido borico è molto probabile, anzi si può ritenere, che il coefficiente di temperatura della conducibilità elettrica dell' elettrolito, nei limiti sperimentati, abbia un valore positivo; la diminuzione di conducibilità che quelle soluzioni subiscono per effetto di un innalzamento della temperatura, dipende evidentemente dalla aumentata dissociazione idrolitica. Col crescere della temperatura (1) diminuisce dunque, con molta probabilità, la quantità di combinazione esistente, e si può concludere (2) che *molto probabilmente l' unione della mannite e dell'acido borico in soluzioni acquose deve avvenire con svolgimento di calore.*

Sto studiando anche i volumi specifici delle soluzioni acquose di mannite ed acido borico, ed ho trovato che per soluzioni concentrate la mescolanza dell' acido borico e della mannite avviene costantemente con un aumento di volume; io non sono però arrivato ancora, in questo riguardo, a dei risultati concreti.

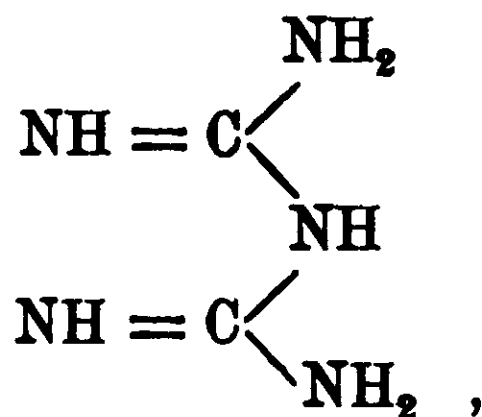
Messina. Laboratorio di chimico generale della R. Università.

Ricerche sulla guanidina.
II. Fenilguanazolo;

di G. PELLIZZARI.

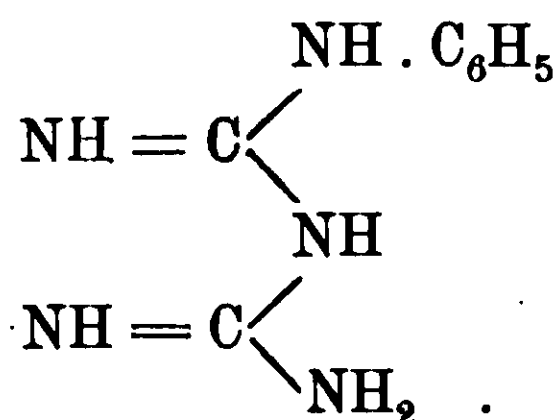
(*Giunta il 5 giugno 1891*).

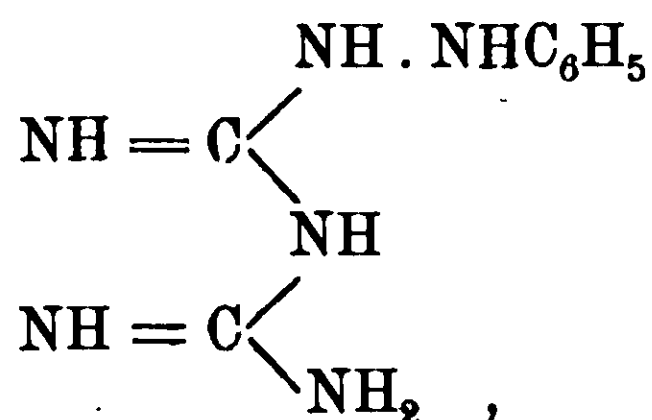
La diciandiamide, di cui tuttora si discute la costituzione, dà luogo a molte reazioni i cui prodotti hanno una costituzione ormai definitivamente stabilita. Tra questi si trova la *biguanide*

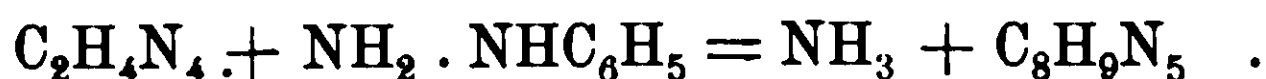
$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; NH_2 \\ NH = C\langle \\ \quad\quad\quad\;\; NH \\ NH = C\langle \\ \quad\quad\quad\;\; NH_2 \end{array} ,$$

(1) Nell'intervallo 20-50°.

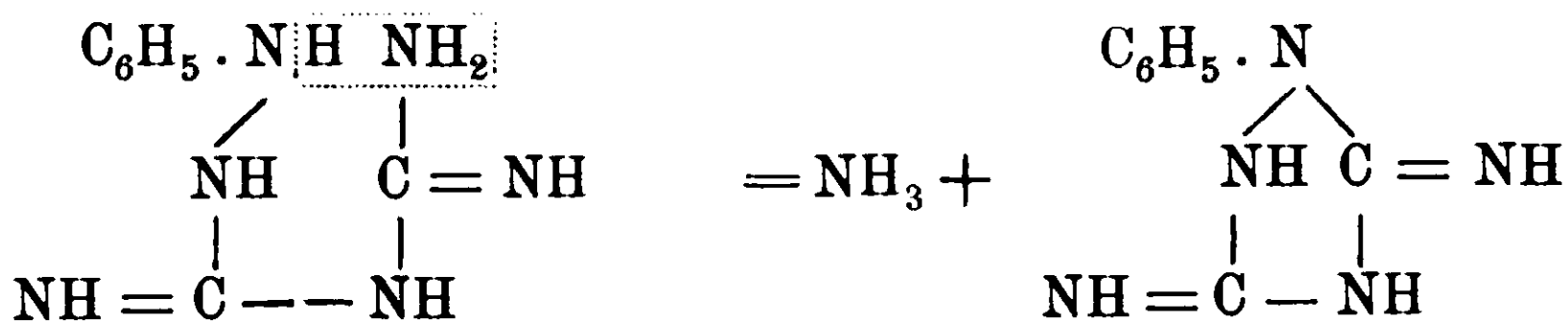
(2) Van't Hoff. Dynam. chim., 161.

che si può ottenere come cloridrato, facendo agire la diciandiamide sul cloruro ammonico, sia in soluzione alcoolica, sia per fusione (Smolka e Friedreich Monatsheft 1888, p. 2?7 e 1889, p. 86), mentre coi cloridrati delle amine primarie si ottengono le biguanidi sostituite. Così il cloridrato di anilina colla diciandiamide (l. c.) dà la *fenilbiguanide*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NH . C_6H_5 \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad NH \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad NH_2 \end{array} .$$

Trattando invece la diciandiamide col cloridrato di fenilidrazina non si forma un prodotto d'addizione analogo, che sarebbe l'*anilbiguanide*

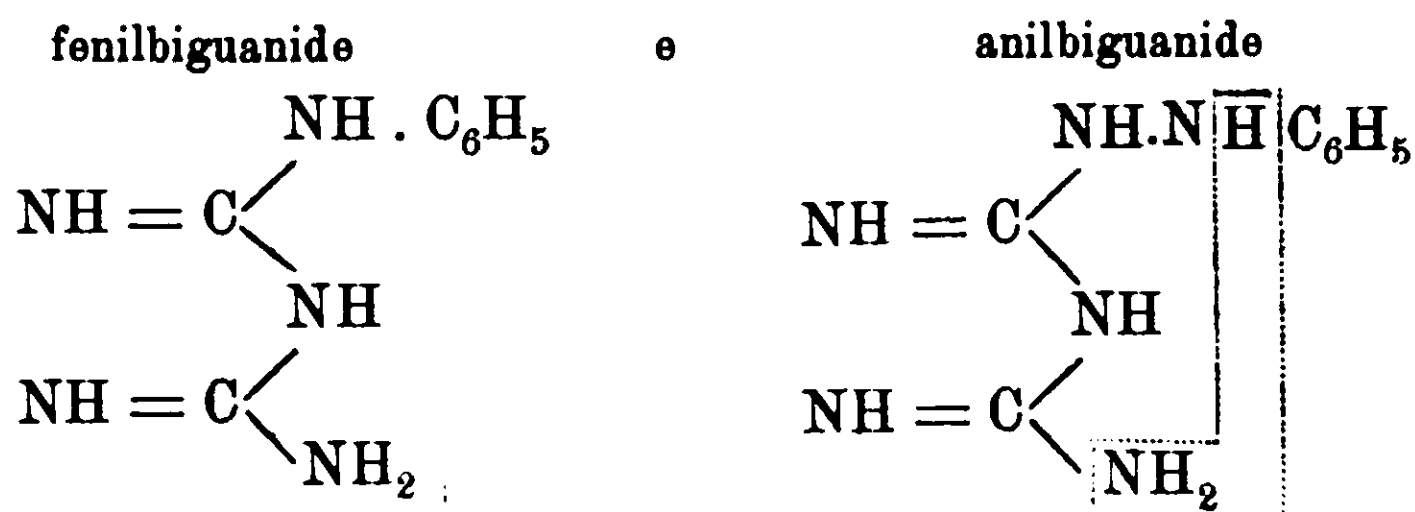
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NH . NHC_6H_5 \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad NH \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad NH_2 \end{array} ,$$

ma si arriva ad un composto che ne differisce per una molecola d'ammoniaca in meno, a seconda dell'equazione

$$C_2H_4N_4 + NH_2 . NHC_6H_5 = NH_3 + C_8H_9N_5 .$$

È probabile però che come termine di passaggio si formi l'anilbiguanide e che da questa si elimini poi l'ammoniaca formandosi il composto $C_8H_9N_5$. Ammettendo un tal modo di formazione come il più razionale, si ha subito mezzo di argomentare la probabile costituzione del composto: infatti la molecola d'ammoniaca deve necessariamente formarsi dall'anilbiguanide coll'NH_2 ed uno degli idrogeni dei varii gruppi NH. Tra questi è senza dubbio quello finale il più adatto alla reazione, perchè contiene l'idrogeno iminico α della fenilidrazina; il quale, come si sa, si presta assai facilmente alla chiusura della catena.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . N\,H\ NH_2 & & C_6H_5 . N \\ NH \quad C = NH & = NH_3 + & NH\ C = NH \\ NH = C \text{---} NH & & NH = C - NH \end{array}$$

Il composto infatti si comporta come un derivato fenilico di un anello pentagonale azotato; mostrando in tutte le reazioni quella resistenza che si nota in anelli simili. Che veramente, ammessa la precedente formazione dell' anilbiguanide, la molecola d'ammoniaca debba eliminarsi in quel modo, ce lo accenna anche il confronto delle formule della

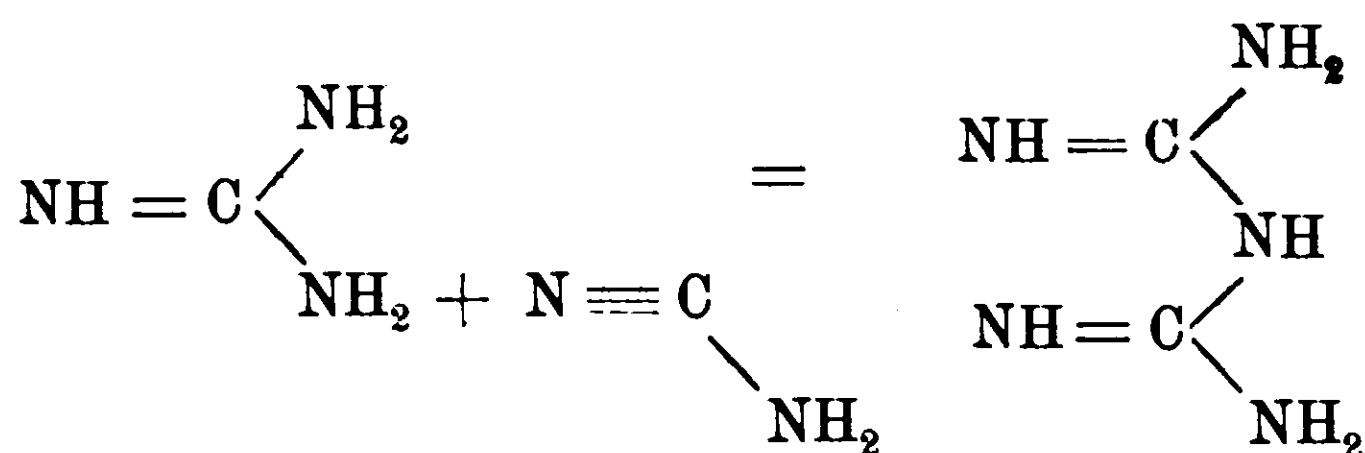
fenilbiguanide e anilbiguanide

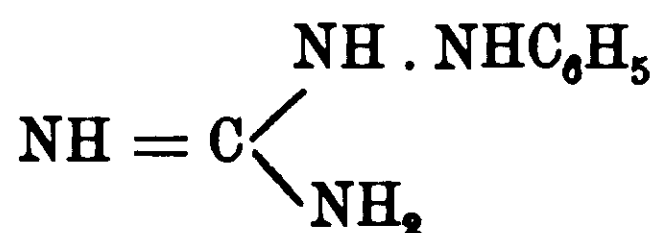
$$NH = C\langle^{NH . C_6H_5}_{NH} \qquad NH = C\langle^{NH.NH\,C_6H_5}_{NH}$$

$$NH = C\langle_{NH_2} \qquad NH = C\langle_{NH_2}$$

giacchè l' anilbiguanide ha comune colla fenilbiguanide ogni altra possibilità di chiusura di catena all'infuori di quella ammessa, la quale sola conduce ad un nucleo pentagonale.

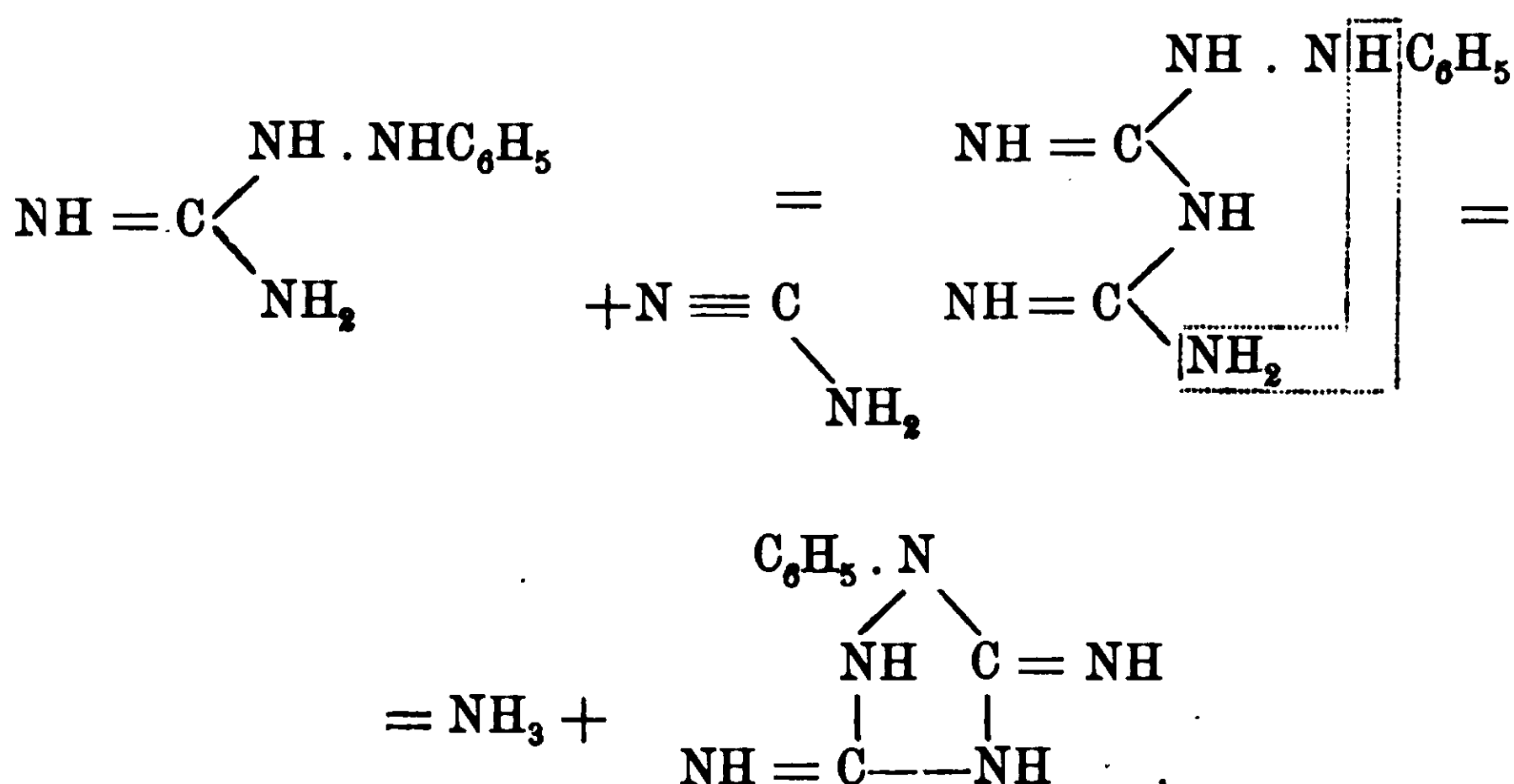
La costituzione sviluppata per il composto $C_8H_9N_5$ presuppone la formazione intermedia dell' anilbiguanide, che in nessun modo ho potuto isolare. Più direttamente in favore di tale termine di passaggio, parla un' altra reazione che conduce allo stesso composto.

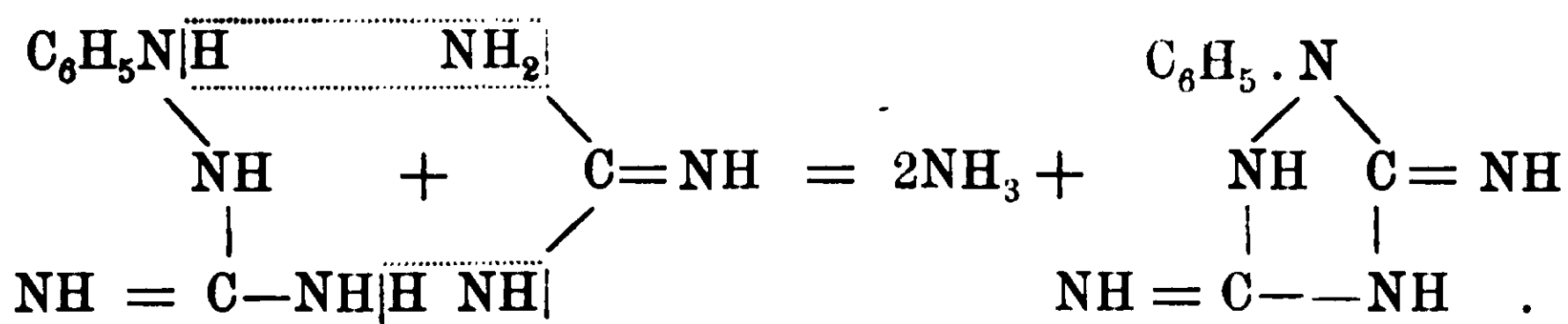
È noto che la biguanide si forma anche coll'azione della cianamide sulla guanidina

$$NH = C\langle^{NH_2}_{NH_2} + N \equiv C \diagdown NH_2 = \begin{array}{l} NH = C\langle^{NH_2}_{NH} \\ NH = C\langle_{NH_2} \end{array}$$

La stessa reazione deve avvenire con una guanidina sostituita e quindi l'*anilguanidina* (1)

$$NH = C \begin{matrix} \diagup NH.NHC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

unendosi alla cianamide dovrebbe dare l'*anilbiguanide:* ma invece di essa si ottiene il composto $C_8H_9N_5$, eliminandosi dell'ammoniaca

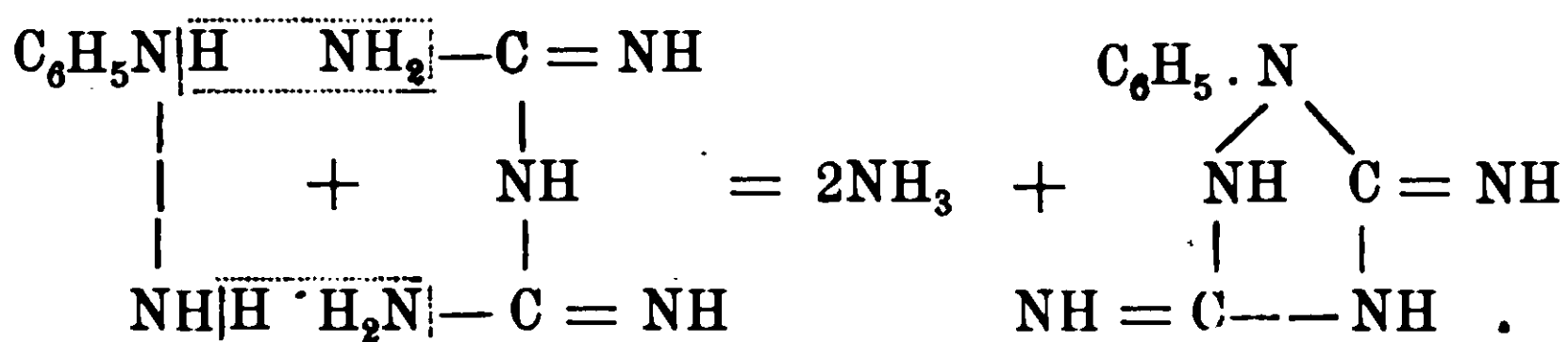
$$NH = C \begin{matrix} \diagup NH.NHC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + N \equiv C \diagdown NH_2 = \begin{matrix} NH = C \begin{matrix} \diagup NH.N|H|C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{matrix} \\ NH = C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown |NH_2 \end{matrix} \end{matrix} =$$

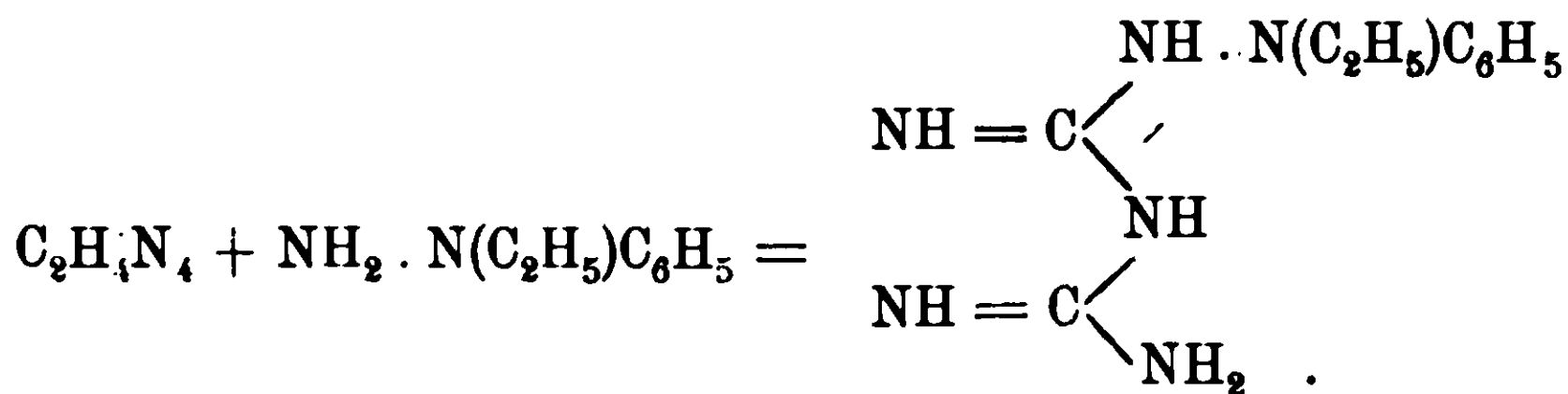
$$= NH_3 + \begin{matrix} & C_6H_5.N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ & NH \quad C = NH & \\ & | \quad\quad | & \\ NH = & C — — NH & \end{matrix} .$$

Allo stesso composto $C_8H_9N_5$ conduce poi direttamente l'azione dell'anilguanidina sul carbonato di guanidina. Ed essa, senza la necessità di un termine di un passaggio, porta pure direttamente alla formula di costituzione già sviluppata, se anche qui ci atteniamo al fatto che la chiusura di anelli si opera più facilmente coi gruppi finali NH_2 e NHR, tanto più che, nel nostro caso, quest'ultimo contiene l'idrogeno iminico α della fenilidrazina

$$\begin{matrix} C_6H_5N|H \\ \diagdown \\ NH \\ | \\ NH = C—NH|H \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2| \\ \diagdown \\ C = NH \\ \diagup \\ NH| \end{matrix} = 2NH_3 + \begin{matrix} & C_6H_5.N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ & NH \quad C = NH & \\ & | \quad\quad | & \\ NH = & C — — NH & \end{matrix} .$$

E tale formula di costituzione trova un valido appoggio nella

(1) Ricerche sulla guanidina, I^a Nota. Gazz. chim. ital. 1891

reazione fra la fenilidrazina e la biguanide, che pure conducono allo stesso composto $C_8N_9N_5$

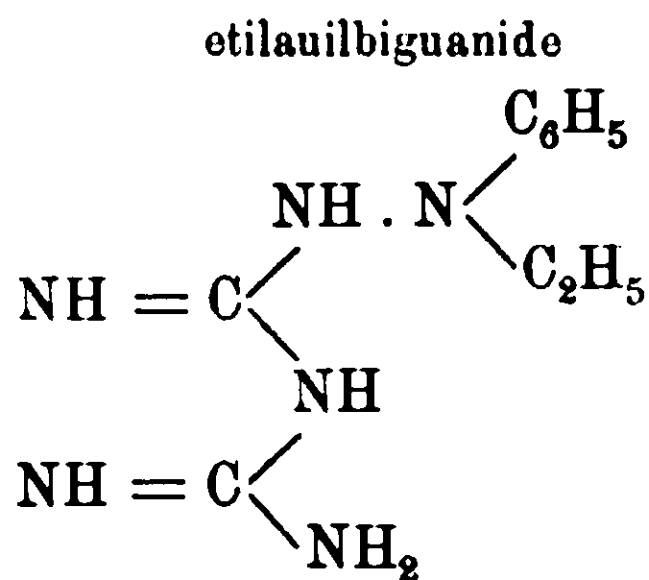
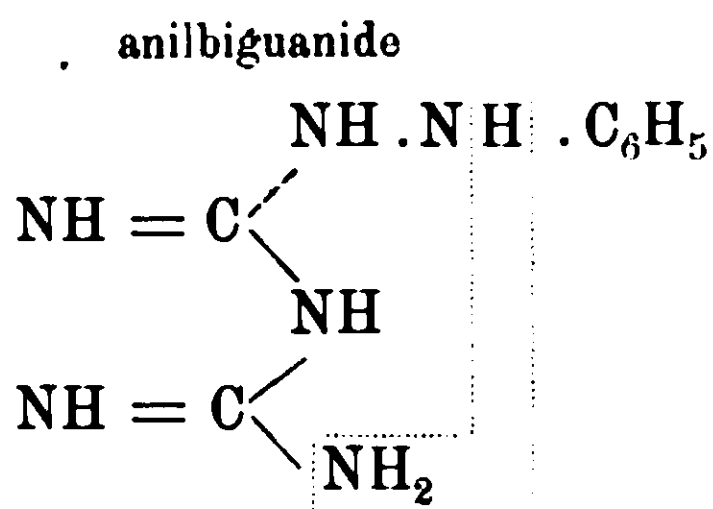
$$\begin{array}{l} C_6H_5N|H \quad NH_2|-C=NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad | \quad + \qquad NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ NH|H \quad H_2N|-C=NH \end{array} = 2NH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5 . N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad C=NH \\ | \qquad | \\ NH=C---NH \end{array} .$$

La costituzione del composto $C_8H_9N_5$, ottenuto per quattro diverse sintesi, rimaneva così stabilita con grandissima probabilità. A maggiore conferma ho fatto ancora un'altra reazione, la quale risolve definitivamente la questione. Ho fatto cioè agire il cloridrato di etilfenilidrazina assimetrica colla diciandiamide ed ho ottenuto l'*etilanilbiguanide:*

$$C_2H_4N_4 + NH_2 . N(C_2H_5)C_6H_5 = \begin{array}{l} \qquad\qquad NH . N(C_2H_5)C_6H_5 \\ NH=C \diagup \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ \qquad\quad \diagup \\ NH=C \\ \qquad\quad \diagdown NH_2 \end{array} .$$

Ciò prova in primo luogo che i cloridrati delle idrazine colla diciandiamide si comportano come i derivati delle altro basi, dando dei derivati della biguanide e quindi anche il cloridrato di fenilidrazina deve condurre all' anilbiguanide, come avevo già supposto. Se però nella reazione stessa si ha eliminazione di ammoniaca e formazione del composto $C_8H_9N_5$, mentre con un' idrazina secondaria assimetrica questo non succede: ciò dimostra inoltre che l'eliminazione dell'ammoniaca dalla biguanide formata e quindi la chiusura della catena, deve avvenire nel modo già prima indicato. Il confronto delle formule

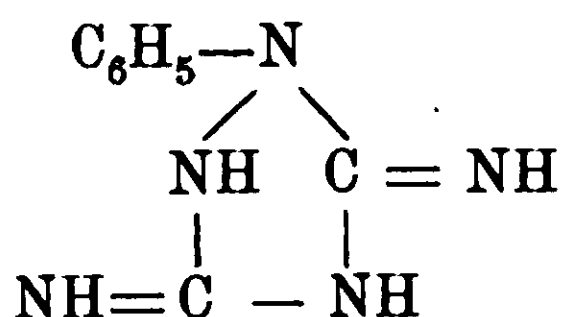
anilbiguanide

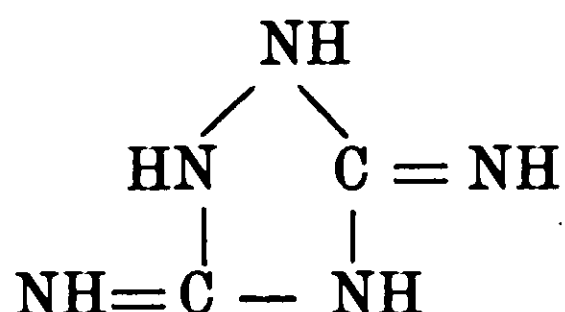
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NH . NH . C_6H_5 \\ NH=C \diagup \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ \qquad\quad \diagup \\ NH=C \\ \qquad\quad \diagdown NH_2 \end{array}$$

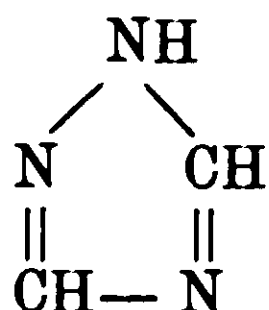
etilauilbiguanide

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagup \\ \qquad\qquad NH . N \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown C_2H_5 \\ NH=C \diagup \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ \qquad\quad \diagup \\ NH=C \\ \qquad\quad \diagdown NH_2 \end{array}$$

porta a questa conclusione; giacchè ogni altro modo di eliminazione d'ammoniaca, all'infuori di quello segnato, è pure possibile coll'etilanilbiguanide. I cloridrati di altre idrazine primarie si comportano come quello della fenilidrazina.

Al composto

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5-N & \\ & / \quad \backslash & \\ & NH \quad C = NH & \\ & | \qquad | & \\ & NH{=}C - NH & \end{array}$$

dò il nome di *fenilguanazolo*, giacchè può derivarsi da un nucleo non ancora isolato che chiamerò guanazolo,

$$\begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ HN \quad C = NH \\ | \qquad | \\ NH{=}C - NH \end{array}$$

e che spero d' ottenere cogli stessi procedimenti, adoperando il cloridrato d'idrazina. Esso invero potrebbe rientrare nei derivati del triazolo

$$\begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ N \qquad CH \\ \| \qquad \| \\ CH - N \end{array}$$

di cui molti composti furono descritti da J. A. Bladin, ma pur nonostante preferisco il nome di *fenilguanazolo* che in certa maniera rammenta il modo di formazione.

Dei quattro metodi indicati nella Nota precedente per la preparazione del fenilguanazolo quello che meglio si raccomanda, sia per il rendimento sia per la facilità della purificazione, è senza dubbio il primo, cioè l'azione fra

Diciandiamide e cloridrato di fenilidrazina.

Le due sostanze secche e polverizzate finamente si mescolano in proporzioni equimolecolari e si scaldano in un palloncino a

bagno di acido solforico, mettendo un termometro nel bagno ed un altro nella sostanza. A 150° del termometro esterno la massa reagisce fondendo e rigonfiando per sviluppo d'ammoniaca. Togliendo allora la lampada ed agitando la massa col termometro interno la reazione si compie con sviluppo di calore, giacchè quel termometro arriva a segnare circa 130°. La massa raffreddata è vetrosa e di un color giallo ambra. Si scioglie allora in poca acqua acidulata di acido cloridrico, e per concentrazione si fa cristallizzare il cloridrato della base, che si separa dal liquido colla pompa e si lava con pochissima acqua. Nelle acque madri, insieme a un po' di prodotto, rimane del cloruro d' ammonio, piccole quantità di cloridrato di fenilidrazina e delle materie colorate. Il cloridrato sciolto in poca acqua si decompone con potassa molto concentrata. Così il fenilguanazolo si separa in cristalli aghiformi colorati in rosso; i quali raccolti alla pompa, lavati con poca acqua e seccati nel vuoto, si cristallizzano poi dall'alcool, il quale depone dei cristalli grossetti duri, un po' giallicci, fusibili senza decomposizione a 174-175°. Con un' altra cristallizzazione dall' alcool il fenilguanazolo si ottiene puro e bianco. Essendo molto solubile nell' alcool, per piccole quantità di prodotto greggio è meglio estrarre il fenilguanazolo col cloroformio ed allora si ha subito puro in piccoli cristallini bianchi.

I. gr. 0,276 di sostanza dettero CO_2=gr. 0,5536 e H_2O=0,1328;
II. gr. 0,151 di sostanza dettero 51,2 cc. di azoto a 17° e 762^{mm} corrispondenti a N = gr. 0,0654.

E sopra 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato
C =	54,70	—	54,85
H =	5,34	—	5,14
N =	—	40,09	40,00

Il fenilguanazolo è molto solubile nell' alcool, discretamente nel cloroformio, poco nell'etere e nella benzina. Si scioglie molto facilmente nell' acqua, ma dalla soluzione si separa per aggiunta di potassa o di soda, come avviene per l' antipirina. Fu fatta la determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult in

soluzione acetica, ado perando un termometro di Geissler a cinquantesimi di grado

$$C_8H_9N_5 \text{ mol.} = 175$$

oonc.	abb. osservato	coeff. d'abb.	peso mol.
1,0075	$0^0,22$	$0^0,219$	178
2,0927	$0^0,47$	$0^0,224$	174

La soluzione acquosa è neutra alle carte di tornasole. Cogli acidi si comporta da base formando dei sali ben cristallizzati.

Cloridrato di fenilguanazolo $C_8H_9N_5$, HCl si ottiene nella preparazione stessa, ma per averlo puro bisogna cristallizzarlo un paio di volte dall' acqua e poi dall' alcool. Meglio è di sciogliere il fenilguanazolo già purificato nell' acido cloridrico e far cristallizzare la soluzione. Si presenta in cristalli bianchi sottili, aghiformi molto solubili nell' acqua e nell' alcool, fus. a 240^0. Fu fatta la valutazione del cloro col metodo di Volhard.

Gr. 0,114 di sostanza seccata nel vuoto consumarono 5,4 cc. di soluzione $\frac{NO_3Ag}{10}$ corrispondenti a Cl = gr. 0,01917.

	trovato	calcolato
Cl	16,81	16,78

Il *Cloroplatinato* $(C_8H_9N_5 . HCl)_2PtCl_4$, se la soluzione in cui si forma non è molto concentrata, si separa dopo un po' di tempo in aghetti prismatici lucenti giallo arancioni.

Gr. 0,380 di sostanza seccata nel vuoto dettero Pt = gr. 0,0972;
Gr. 0,3238 „ „ „ „ „ Pt = gr. 0,0826.

	trovato		calcolato
Pt $^0/_0$ =	25,58	25,51	25,60

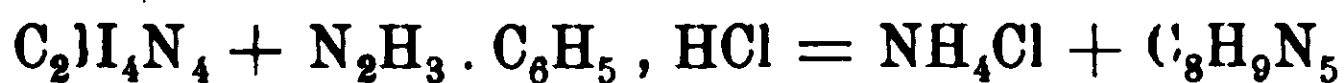
Il fenilguanazolo non dà derivati metallici, ma si unisce ad alcuni sali per formare dei composti cristallini. La soluzione acquosa precipita col nitrato d' argento dei fiocchi bianchi che poi si raggrumano e costituiscono una polvere cristallina, solubile a caldo nell' acqua e solubile pure nell' acido nitrico e nell' ammo-

niaca. Essa rinchiude il fenilguanazolo e il nitrato argentico a molecole eguali.

Gr. 0,324 di sostanza dettero Ag = gr. 0,1007.

	trovato %	calcolato per $C_8H_9N_5NO_3Ag$
Ag =	31,08	31,30

Col solfato d'argento si ha un precipitato fioccoso bianco ; coll'acetato d'argento non si nota nessun precipitato. Il cloruro mercurico dà un composto bianco polverulento e il nitrato mercuroso un composto dapprima bianco e poi giallo. I sali di rame danno dei composti di un colore giallo verdastro. Di queste sostanze non fu fatta che l'analisi qualitativa la quale dimostrò esservi il metallo e l'acido. Si potrebbero supporre sali di derivati metallici del fenilguanazolo , ma credo più probabile che siano piuttosto delle combinazioni molecolari fra il fenilguanazolo e il sale metallico; giacchè il fenilguanazolo non sostituisce nessun idrogeno neppure col sodio metallico in soluzione alcoolica. Avanti di passare agli altri metodi di preparazione , debbo aggiungere che la reazione fra la diciandiamide e il cloridrato di fenilidrazina può farsi anche in soluzione alcoolica riscaldando in tubo chiuso per 8 ore a 100°. Il mio scopo era di isolare il termine di passaggio, cioè l'anilbiguanide; ma dal prodotto non ricavai che il fenilguanazolo e cloruro d'ammonio; ciò che indicava essersi compiuta la reazione nettamente secondo l'equazione

$$C_2H_4N_4 + N_2H_3 . C_6H_5 , HCl = NH_4Cl + C_8H_9N_5$$

Cianamide e cloridrato di anilguanidina.

L' anilguanidina di cui fu parlato in una Nota precedente (1) agisce sulla cianamide a seconda dell'equazione

$$CH_2N_2 + C_7H_{10}N_3 . HCl = NH_4Cl + C_8H_9N_5$$

soltanto in condizioni speciali, bisogna cioè eseguire la reazione

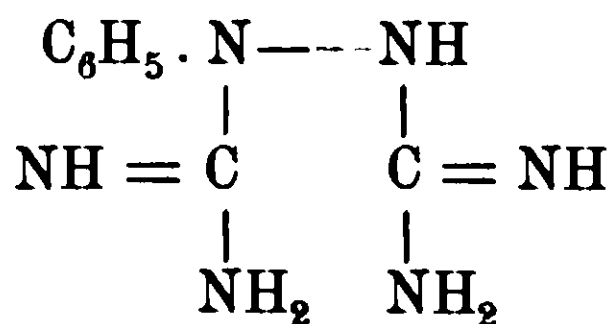
(1) Gazz. Chim. Ital. 1891.

in soluzione acquosa assai concentrata. Una soluzione di una parte di cloridrato di anilguanidina e 1 parte di cianamide in 8 parti d'acqua fu fatta bollire a ricadere per circa sei ore. Trattando poi la soluzione con potassa concentrata si sviluppò ammoniaca e si depose il fenilguanazolo in cristallini aghiformi poco colorati che furono cristallizzati dall'alcool. Il punto di fusione era 174-175^0 e si riscontrarono in essi tutte le proprietà del fenilguanazolo ottenuto precedentemente.

Gr. 0,1398 di sostanza dettero 47 cc. d'azoto a 16^0 e 764^{mm} corrispondenti a 0^0 e 760^{mm} a 44,6 cc. d'azoto = gr. 0,05594.

trovato $^0/_0$	calcolato
N = 40,01	40,00

Questa preparazione di facile esecuzione e di buonissimo rendimento sarebbe forse da preferirsi all'altra se non avesse l'inconveniente di dover partire dal cloridrato di anilguanidina, che bisogna precedentemente prepararsi. Anche in questo caso non mi fu possibile di ottenere l'anilbiguanide che probabilmente si forma come termine di passaggio. Però si potrebbre anche supporre che il composto di addizione della cianamide coll' anilguanidina fosse invece quest' altro.

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_6H_5 . N --- & NH \\
 & | & | \\
NH = & C & C = NH \\
 & | & | \\
 & NH_2 & NH_2
\end{array}
$$

il quale poi per eliminazione d'ammoniaca fra i due gruppi finali NH_2 darebbe il fenilguanazolo.

Cloridrato di anilguanidina e carbonato di guanidina.

Quantità eguali delle due sostanze, mescolate intimamente, vennero in un palloncino scaldate gradatamente a bagno di acido solforico. Verso 120^0 la massa comincia a rammollirsi ed aumentando la temperatura fino a 160^0 si fa fluida, rimanendo soltanto sospese delle particelle di carbonato di guanidina. Il colore si fa scuro e si sprigiona una gran quantità d'ammoniaca. Per separare

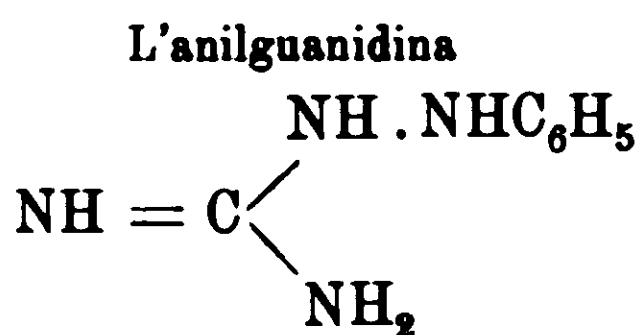
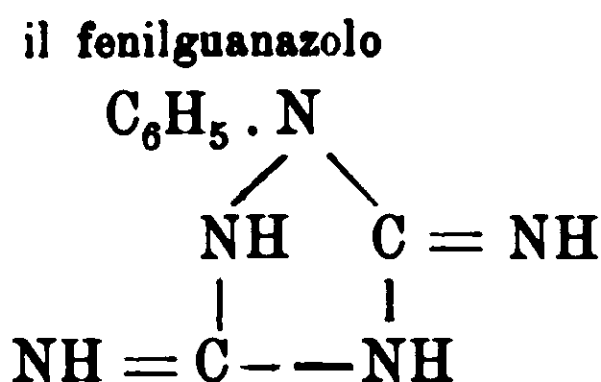
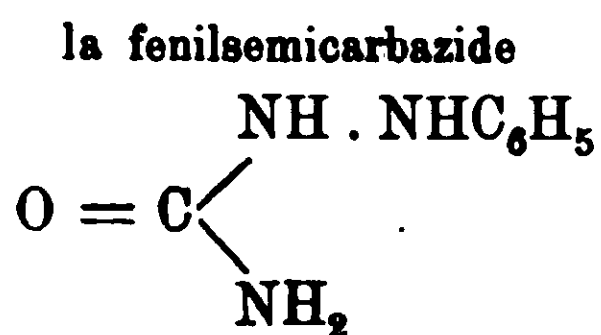
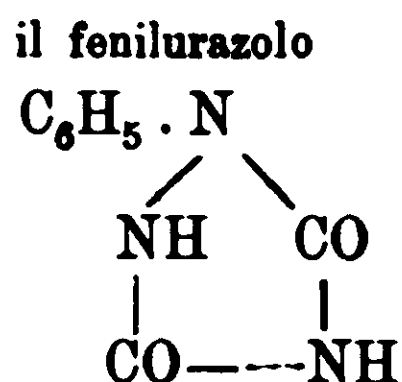
dal prodotto il fènilguanazolo ad un discreto grado di purezza occorsero varie operazioni. In primo luogo fu sciolto a caldo in acqua acidulata con acido cloridrico; si lasciò raffreddare il liquido e per filtrazione si separò un po' di materia resinosa. La soluzione scura che si ottenne fu concentrata e poi trattata con un pezzettino di potassa. Così si separò una materia solida bruna di aspetto resinoso; la quale conteneva il fenilgnanazolo formatosi. Raccolta alla pompa, lavata con pochissima acqua, fu spremuta fra carta e fatta asciugare nel vuoto. Fu quindi estratta ripetute volte col cloroformio e la soluzione cloroformica fu evaporata completamente a b. m. Il residuo dell' estratto cloroformico fu ripreso con acqua calda e la soluzione fredda fu filtrata. La soluzione acquosa contiene il prodotto cercato, che in queste manipolazioni è andato mano a mano spogliandosi delle materie resinose e coloranti che l'accompagnavano. Concentrata la soluzione e trattata con potassa, il fenilguanazolo si separa allo stato cristallino. Si raccoglie , ei secca e si cristallizza da poco cloroformio. Così purificato si mostra con tutte le sue proprietà. Il rendimento è molto piccolo e ciò per due ragioni : la prima delle quali è che il cloridrato di anilguanidina riscaldato si decompone per sè stesso, dando luogo a prodotti di cui mi occuperò in altra occasione; mentre d'altra parte il carbonato di guanidina non avendo un punto di fusione, ma decomponendosi anch'esso al calore si presta male alla reazione. Se per questa ragione il rendimento è già per se stesso piccolo, esso diminuisce ancora a causa delle molteplici operazioni che occorrono per la purificazioue del prodotto. Perciò allo scopo pratico della preparazione serve meglio il primo metodo, ma è d'un interesse teorico l'avere stabilito che il composto prende nascimento anche nella reazione ora esposta.

Biguanide e fenilidrazina.

La biguanide adoperata fu ottenuta col processo di Smolka e Friedreich (1). Le due sostanze, prese in proporzione equimolecolare , furono riscaldate nel solito modo. Verso 120° cominciò lo svolgimento d' ammoniaca che si fece copiosissimo aumentando di

(1) Monatshefte 1890, p. 86.

poco la temperatura. La reazione si compiè in mezz' ora circa a 150-160°. Il prodotto assai colorato fu trattato con alcool, l'estratto alcoolico fu filtrato, evaporato e il residuo ripreso con una buona quantità di acqua. La soluzione acquosa fu trattata con un po' di potassa che separò delle materie estranee resinose insieme a un poco di fenilguanazolo. Il liquido filtrato fu concentrato a b. m. e per raffreddamento ed aggiunta di nuova potassa si separò il composto in cristalli giallo-bruni che furono raccolti e nuovamente cristallizzati. Così si potè identificare sia col punto di fusione, sia colle altre sue proprietà. Anche questo metodo non è da consigliarsi perchè presuppone la preventiva preparazione della biguanide e poi perchè il rendimento non è molto e il prodotto è impuro.

Le reazioni sulle quali son basati questi due ultimi processi hanno un interesse più che altro teorico; essi trovano un riscontro in reazioni simili eseguite da Pinner e da Skinner e Ruhemann con i corrispondenti derivati dell' urea. Riprendendo la reazione già da me descritta fra l' urea e la fenilidrazina Pinner (1) facendo agire una seconda molecola d'urea sopra la fenilsemicarbazide ottenne il *fenilurazolo* che poi da Skinner e Ruhemann (2) fu ottenuto anche per mezzo dell' azione della fenilidrazina sul biurete.

stanno fra loro nello stesso rapporto in cui l'urea sta alla guani-

(1) Berichte XX, 2358; XXI, 1219.

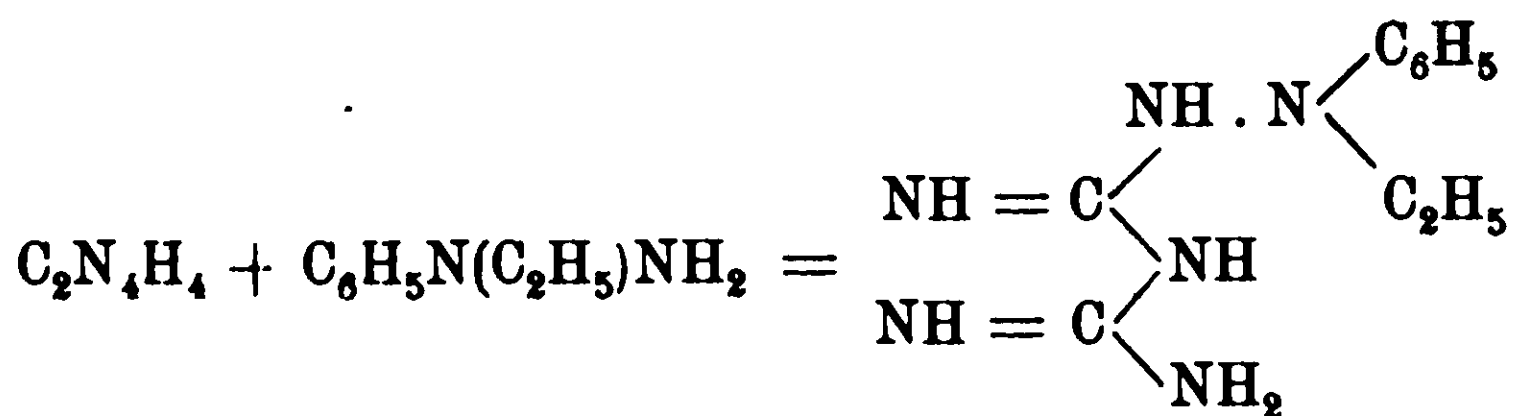
(2) Jorn. of the chem. Soo. 1888, p. 550.

dina. Tenterò in seguito di preparare dei composti intermedi, ossia composti che derivino da una molecola di guanidina associata ad una molecola d'urea, oppure di solfurea; ai quali composti misti si deve poter arrivare per varie vie.

Diciandiamide e cloridrato di α-etilfenilidrazina.

L'etilfenilidrazina assimmetrica adoperata in questa reazione mi fu preparata dalla fabbrica Kahlbaum secondo il metodo di Philips. Il cloridrato l'ottenni saturando la base con acido cloridrico concentrato ed evaporando il prodotto a b. m. fino a secchezza. Parti equimolecolari di cloridrato di etilfenilidrazina e diciandiamide intimamente mescolate furono riscaldate a bagno di acido solforico, fino a 160-170° per una mezz'ora. Non si ebbe a notare nè sviluppo d'ammoniaca nè rigonfiamento della massa: rimase sempre una massa fluida giallina che per raffreddamento si solidificò.

Questo prodotto fu sciolto nell'acqua in cui è assai solubile e solo rimasero indisciolti pochi fiocchetti bianchi che furono separati per filtrazione. Alla soluzione fu aggiunta una certa quantità di potassa ed allora si separò l'*etilanilbiguanide* formatasi a seconda della seguente equazione:

$$C_2N_4H_4 + C_6H_5N(C_2H_5)NH_2 = \begin{array}{l} \qquad\qquad NH.N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad \rangle NH \\ NH = C\langle \\ \qquad\qquad NH_2 \end{array}$$

Nel prodotto della reazione essa si trova come cloridrato, e quando vien resa libera dalla potassa, si separa in forma di un olio giallino che fu estratto coll'etere. Per purificare questo prodotto si evaporò l'etere, si aggiunse dell'acqua e si fece bollire per qualche tempo per asportare col vapore un po' di etilfenilidrazina sfuggita alla reazione e che insieme all'etilanilbiguanide era stata estratta dall'etere. Si aggiunse quindi della potassa per separare nuovamente l'etilanilbiguanide; la quale in soluzione potassica è insolubile, mentre rimane sciolta nell'acqua e nuovamente fu estratta coll'etere. Evaporato l'etere a b. m., il composto finchè

è caldo rimane fluido, ma per raffreddamento diventa come massa amorfa, vetrosa, friabile. All' aria umida si rammollisce; è discretamente solubile nell' acqua, moltissimo nell' alcool, nell' etere e nella benzina. In molte proprietà somiglia alle altre biguanidi conosciute. È amorfa, solida alla temperatura ordinaria, ma rammollisce verso 50°. Ha marcatissima reazione alcalina, assorbe acido carbonico; col solfato di rame e ammoniaca o potassa dà un precipitato giallo-rossastro. Bollita colla potassa si decompone svolgendo ammoniaca e etilfenilidrazina.

L'analisi della base libera dette dei risultati abbastanza soddisfacenti, benchè per le sue proprietà essa non sia facilmente purificabile.

Gr. 0,268 di sostanza dettero CO_2=gr. 0,539 e H_2O=gr. 0,181;
Gr. 0,254 „ „ CO_2=gr. 0,5116 e H_2O=gr. 0,170.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
C =	54,84	54,96	54,54
H =	7,50	7,42	7,27

Il solfato si ottiene sciogliendo l'etilanilbiguanide nell'alcool ed aggiungendo acido solforico. Si separa in bei cristalletti bianchi lucenti che furono raccolti e lavati con alcool.

Gr. 0,621 di solfato dettero SO_4Ba = gr. 0,4594 corrispondenti a SO_4H_2 = gr. 0,1932.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{16}N_6 . SO_4H_2$
SO_4H_2 =	31,11	30,81

Questo sale è poco solubile nell'alcool; ma si scioglie benissimo nell'acqua.

Catania. Laboratorio di chimica generale della R. Università e Firenze, Istituto di studî superiori.

Sopra alcuni derivati del carvacrol;

di G. MAZZARA e G. PLANCHER.

(*Giunta il 15 maggio 1891*).

Facendo seguito ad alcune ricerche, intraprese da uno di noi sui derivati del carvacrol e descritte in questa Gazzetta Chimica, abbiamo creduto conveniente preparare i composti che fanno oggetto di questa comunicazione.

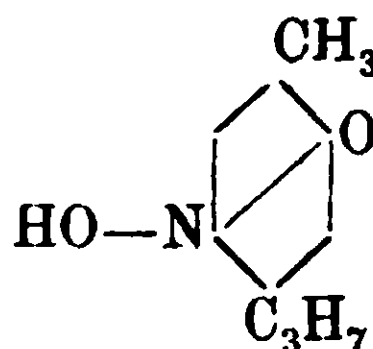
Carvacrolchinonossima.

(*Nitrosocarvacrol*)

CH_3

O

HO—N

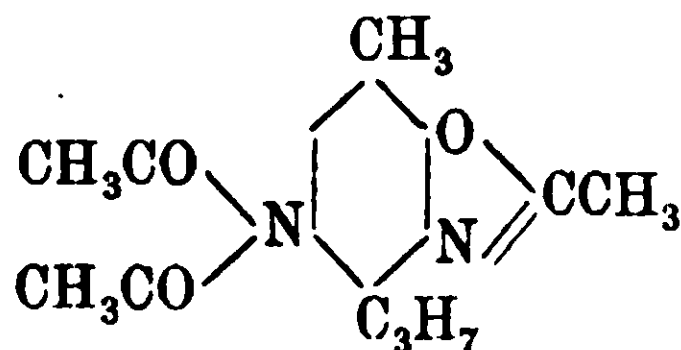
C_3H_7

Paternò e Canzoneri (1) hanno ottenuto questo composto per l'azione del nitrito potassico sul carvacrol. Però, avendo noi osservato che, a cagione della grande quantità di resina che con questo processo si forma nella reazione, il rendimento è assai scarso, abbiamo creduto opportuno ottenerlo anche servendoci del metodo usato dal Walker per la preparazione del nitrosofenol.

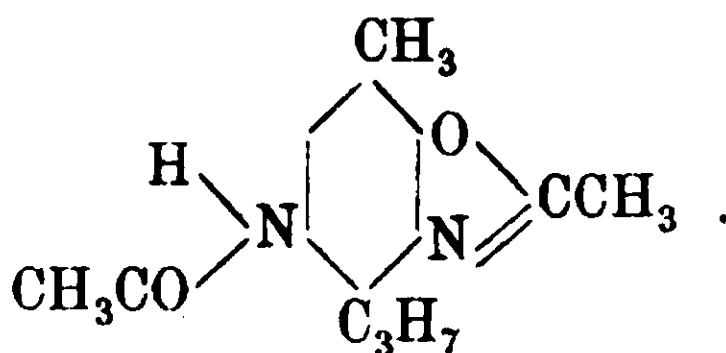
A tal uopo si sono trattati gr. 50 di carvacrol con gr. 15 di soda caustica, sciolti nella quantità appena sufficiente di alcool. Su questa soluzione, raffreddata con acqua ghiacciata, si sono fatti agire, a poco per volta, gr. 35 di nitrito d' amile. — Si è eliminato l' alcool etilico per spontanea evaporazione, e il prodotto, diluito con molt'acqua e filtrato per separarlo da un po' di resina e dall' alcool amilico, venne acidulato con acido solforico diluito. Si ebbe un abbondante precipitato di nitrosocarvacrol, il quale venne ridisciolto nell'acqua ammoniacale e riprecipitato con acido solforico. — Il nitrosocarvacrol si ottenne perfettamente puro cristallizzandolo dal benzol.

(1) Gazz. Chim. VIII, pag. 501.

Il rendimento così ottenuto fu assai soddisfacente, giacchè ascese al 70 %.

Diacetilamidoetenilamidocarvacrol.

```
              CH3
             /\O
CH3CO\      |  |  \
      >N    |  |   >CCH3
CH3CO/      \  /N//
              C3H7
```

Questo composto fu ottenuto riscaldando, alla temperatura di 180-190°, una molecola di anidride acetica con una di monoacetil-amidoetenilamidocarvacrol:

```
              CH3
             /\O
H     \     |  |  \
      >N    |  |   >CCH3 .
CH3CO/      \  /N//
              C3H7
```

Evaporata la maggior parte di anidride acetica, che non avea reagito, si lasciò raffreddare il prodotto sino a 60° circa e si lavò con acqua per liberarlo dal possibile eccesso di anidride acetica. Quindi si cristallizzò dall' alcool bollente in tavolette trasparenti fus. a 123-125°.

I cristalli, esposti alla luce, perdettero la loro trasparenza, mantenendo però inalterato il punto di fusione.

All'analisi la sostanza diede i seguenti risultati:

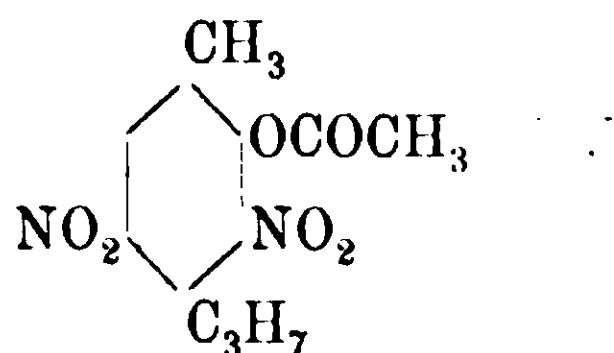
Gr. 0,4224 di sostanza fornirono cmc. 37,2 di azoto misurato a 21° è 750,74^{mm}.

Gr. 0,4046 di sostanza fornirono gr. 0,9996 di anidride carbonica e gr. 0,272 di acqua.

E in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C	67,37	66,69
H	7,46	6,94
N	9,95	9,72

Dinitrocarvacrolato d'acetile.

```
          CH3
         /\
        |  |OCOCH3
    NO2 |  |NO2
         \/
          C3H7
```

Gr. 5 di dinitrocarvacrol si scaldarono per alcune ore in apparecchio a riflusso di cloruro di acetile. Dopo completata la reazione il prodotto, lavato con carbonato sodico diluito, venne sciolto in alcool bollente. Da questo solvente si separò sotto forma di un olio che ben presto si rapprese in tavolette di un bel colore giallo, le quali esposte alla luce si colorano in rosso. — Cristallizzato dall'etere di petrolio si ebbe in romboedri ben definiti, quasi incolori fus. a 72-73°.

Se ricordiamo i punti di fusione, degli eteri acetilico e benzoilico del dinitrotimol, subito rileviamo che quelli corrispondenti del carvacrol sono inferiori. Mentre invece gli etenil e benzenilderivati del carvacrol fondono ad una temperatura superiore a quella dei loro isomeri del timol.

Lo specchietto seguente renderà più chiare queste relazioni inverse :

	Timol	Carvacrol
Acetildinitro	85°	72- 73°
Benzoildinitro	127-128°	98-100°
Acetilamidoetenilamido	132-134°	190 192°
Diacetilamidoetenilamido	92- 94°	123-125°
Amidobenzamido	106-108°	130-132°

Parma. Istituto di Chimica Generale; maggio 1891.

Ricerche sulle carbazocridine :
II. Sul ms-metilderivato;

di D. BIZZARRI.

(*Giunta il 18 maggio 1891*).

Nello scorso anno (1) ho pubblicato in questa Gazzetta i risultati riguardanti la condensazione del carbazolo con l' acido benzoico, mediante l'azione del cloruro di zinco fuso: in quella occasione ho segnalato una sostanza che si produce scaldando il miscuglio delle tre materie sino a che un termometro immerso nel misto fuso giunga alla temperatura di + 120-130° C., e prolungando il riscaldamento in queste condizioni per cinque ore consecutive. In tal modo si evita la formazione di prodotti gassosi, ma la purificazione della materia riesce alquanto disagevole per le resine che la accompagnano, e le tracce di carbazolo, dal quale si libera solo per cristallizzazioni frazionate dall'alcool.

Ho assegnato a quel corpo la costituzione di un composto acridinico per le ragioni sviluppate nella citata nota. Infatti il benzoilcarbazolo, da me conseguito in tale circostanza, genera per perdita degli elementi dell' acqua, la stessa materia: anzi spero di potere in seguito misurare la velocità della trasformazione con metodi di misura colorimetrici, inquantochè il benzoilcarbazolo, ottenuto dalla anidride benzoica, e in stato di purezza, si scioglie in acido acetico senza colorazione (o giallo-pallida se non è perfettamente purificato), mentre la sostanza che si forma successivamente comunica a quel solvente la colorazione verde dicroica con intensità proporzionale alla concentrazione.

Che il benzoilcarbazolo rappresenta la difenilenbenzammide fu posto in chiaro dall'azione della potassa alcoolica: fatto che venne posteriormente confermato dal prof. Mazzara (2) e avvalorato dall' azione negativa della fenilidrazina e della idrossilammina; probabilmente il composto chetonico è rappresentato dal corpo ottenuto a + 150-180°, che fin ora io non ho potuto studiare, assor-

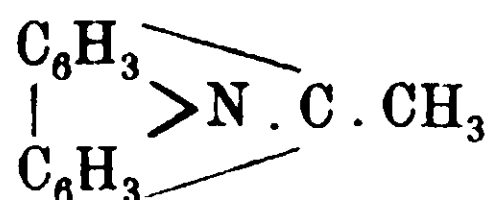
(1) Gazz. Chim. Ital. XX, pag. 407.
(2) Gazz. Chim. Ital. XXI, pag. 314.

bito da molteplici occupazioni didattiche, ma che mi propongo di esaminare insieme a un prodotto conseguito nella presente ricerca, e che forse è correlativo al primo.

Lo scopo che mi sono prefisso è ora quello di controllare la costituzione della base mediante via sintetica; di estendere la reazione ad altri acidi monobasici, e preparare la carbazocridina tipica; infine di esaminare nel nucleo particolare di essa l'attitudine alle trasformazioni, e il comportamento nella ossidazione.

Mentre sto occupato in ricerche tendenti al primo intento, comunico frattanto brevi notizie sull'azione dell'acido acetico, che conduce alla formazione della

ms-metilcarbazocridina

$$\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\! N . C . CH_3$$

Si scalda in tubi saldati alla lampada una mescolanza di gr. 8 di carbazolo, gr. 7 acido acetico glaciale, e gr. 15 di cloruro di zinco recentemente fuso. La temperatura si mantiene a 150-155^0 C. per otto ore. Dopo raffreddamento, i tubi si aprono senza tensione. Il contenuto è una massa peciosa, a riflessi verde-azzurri. Si scioglie in alcool assoluto bollente, si filtra a caldo raccogliendo il liquido sopra ammoniaca concentrata, si diluisce poi con acqua, e raccoglie su filtro la massa di color rosso-chiaro che si è precipitata. Dopo completo lavacro della materia, e successiva dissecazione, si estrae in apparecchio a ricadere con alcool a 95^0 mescolato a egual volume di acqua, filtrando ciascuna volta a caldo. Col raffreddamento completo si deposita una materia biancò-giallastra, che si raccoglie su filtro, e si lava con la mescolanza acquoso-alcoolica, indi si asciuga alla stufa: la polvere secca si tratta a caldo con la minor possibile quantità di acido acetico glaciale, e si lascia deporre per raffreddamento il carbazolo non intaccato nella reazione. Giacchè, risulta da determinazione appositamente fatta, che a + 12^0 C. trenta c.c. di acido sciolgono soltanto gr. 0,1433 di carbazolo. Il filtrato acido si precipita con eccesso di ammoniaca diluita, e la materia ottenuta, raccolta nuovamente, lavata od asciugata, si fa cristallizzare dall'alcool o dal benzolo, procurando di remuovere le ultime traccie di carbazolo

con cristallizzazioni frazionate da detti solventi, nei quali il carbazolo non è a temperatura ordinaria molto solubile.

Si ottiene così una polvere cristallina bianca, o lievemente giallastra se la purificazione non fu spinta. Esaminando al microscopio polarizzante la materia ottenuta per evaporazione spontanea dal benzolo, appariscono gruppi di cristalli senza apparente sfaldatura, monoassici birefrangenti, con forme di romboedri acuti aggregati per una estremità, non misurabili. Nella rotazione dell'analizzatore da sinistra a destra la successione delle tinte avviene dal violetto al rosso.

L'analisi elementare ha dato:

I. Combustione con CuO. Materia essiccata a $+100^0$ gr. 0,1990, di CO^2 gr. 0,6374, di H^2O gr. 0,0762.

II. Combustione con CuO in atmosfera di CO^2. Materia c. s. gr. 0,1862; N. umido cc. 12,8, H = mm. 741,5; t = $+18^0$ C.

Per la formola $C^{14}H^9N$ si calcola:

	Esperienza	Teoria
Carbonio	87,35	87,96
Idrogeno	4,25	4,71
Azoto	7,69	7,33

È insolubile in acqua, discretamente solubile in alcool, benzolo, etere, cloroformio e solfuro di carbonio. Da questi solventi cristallizza in laminette aggregate minutissime, dal cloroformio però in piccolissime sferule composte di minuti cristallini. Non si scioglie in etere petrolico. Per l'azione del calore subisce in prossimità di $+150^0$ una grande contrazione di volume, indi si rammollisce sino a che da $+175^0$ a $+178^0$ fonde, ed elevando la temperatura si decompone con lo sviluppo di fumi bianchi che si condensano in laminette bianchissime, refrangenti, svolgendo odore di penne bruciate, e gocciolette di olio giallo-bruno.

Si scioglie in acido acetico, comunicando al solvente una colorazione che dal rosso pallido sale fino al rosso ciliegia intenso: nel primo caso col rapporto di gr. 0,5 per 100 di solvente: nel secondo con quello di gr. 3 per 100. La sensibilità cromatica è quindi minore che nel caso del fenilderivato.

Una reazione dotata di maggiore sensibilità è offerta dall'alcool

cloridrico che ne costituisce il miglior reattivo. Infatti nel rapporto di gr. 0,5 per 100 di solvente il liquido assume un colore rosso amaranto intenso, con elegante dicroismo azzurro, osservabile specialmente alla superficie del liquido. Con la diluizione progressiva si scende al colore violaceo, visibile nel rapporto di gr. 0,025 per 100; per diluizioni maggiori il liquido assume una tinta fior di lino.

Idrobase. — Trattando con zinco in polvere la soluzione acetica fino a scoloramento del liquido, filtrando e precipitando con acqua, si ha una materia che lavata e fatta cristallizzare dall'alcool, apparisce in polvere bianca cristallina, solubile senza colorazione in acido acetico. Fonde a $+206^{0}$ C. decomponendosi. Scaldando la soluzione acetica con bicromato di potassio si ottiene di nuovo la colorazione rosso-ciliegia della base primitiva.

Sebbene non sia stata analizzata, la sua analogia col corpo ottenuto dal derivato fenilico, autorizza a ritenerla per la rispettiva idrobase.

Gli acidi, specialmente il cloridrico e il solforico, la trasformano rapidamente nella sostanza primitiva.

Combinazioni con gli acidi.—Anche la metilcarbazocridina si associa agli acidi, e i prodotti di accoppiamento hanno la medesima instabilità di quelli ottenuti dalla fenilcarbazocridina. Sono cioè dissociati nella essiccazione; dall'acqua; dall'alcool: non sono stabili che in presenza di un eccesso di acido, e rappresentano non propriamente veri sali, ma piuttosto casi limiti di composti salini.

Il *cloridrato* si ottiene affondendo acido cloridrico concentrato nella soluzione alcoolica della base.

Laminette di un bell'azzurro indaco, che si dissociano nei lavacri e nella essiccazione: solubili in alcool coi fenomeni di colorazione sopra descritti. La dissociazione si rende manifesta diluendo il liquido con alcool assoluto che lo scolora, mentre facendo poi gorgogliare delle bolle di gas cloridrico, si ripristina il colore primitivo. Occorre che l'acido cloridrico non contenga traccie di cloro libero, le quali danno luogo alla formazione di una sostanza verde.

La preparazione del cloroplatinato, che avrebbe avuto molta importanza per l'analisi della base, non mi fu possibile effettuarla nelle condizioni seguenti, cioè versando nella soluzione alcoolica

della base soluzione acquosa, o alcoolica, o acquosa ed acida per HCl di cloruro di platino: l'affusione di molta acqua nei liquidi fa precipitare il cloridrato e ridiscioglie il cloruro metallico: la evaporazione in atmosfera secca fornisce un residuo contenente il miscuglio delle due sostanze. Sembra quindi che la grande tendenza alla dissociazione del cloridrato, renda impossibile la formazione del doppio sale.

Il *solfato* si ottiene aggiungendo H^2SO^4 alla soluzione alcoolica della base.

Laminette azzurro-verdastre, solubili in alcool con colorazione rossa ed elegante dicroismo azzurro. L'alcool in eccesso lo dissocia, e l'aggiunta di nuovo acido rigenera la combinazione.

Il *nitrato* si ha dall'acido nitrico versato nella soluzione alcoolica.

Laminette azzurro chiaro, che devonsi separare presto dal liquido per impedire il fenomeno consecutivo dolla nitrazione, che avviene con facilità. Nei lavacri con acqua il composto si dissocia con molta prestezza.

Il *cromato* è in laminette verde-bruno, che appariscono quando si aggiunga soluzione acquosa di CrO^3 a soluzione alcoolica della base, ovvero si mescolino le due soluzioni acetiche.

L'acido picrico forma una combinazione che è in aghetti rosso rubino, più lucenti e più colorati del composto corrispondente del carbazolo. Si sciolgono facilmente in alcool, e l'acqua riprecipita dalla soluzione la base.

Formazione dell'acetilcarbazolo. — Ho preparato l'acetilcarbazolo, seguendo il metodo che, secondo Graebe e Glaser offre il prodotto più puro, cioè dall'anidride acetica scaldata con carbazolo. L'ottenni in belle laminette fusibili a $+ 69\text{-}70^0$ C., solubili senza colorazione in alcool, benzolo e acido acetico. Mescolato a peso eguale di cloruro di zinco (1 grammo) e scaldato a bagno d'olio a $+ 150\text{-}155^0$ C. per due ore, poi sottoposto allo stesso trattamento descritto più sopra, ho ottenuto una piccola quantità di materia che si mostra identica alla ms-metilbase per i caratteri offerti dall'azione dell'acido acetico e dell'acido cloridrico in soluzione alcoolica, nonchè pel punto di rammollimento e i caratteri ottici.

Non aggiungo per adesso altre considerazioni sulla costituzione

della base, perchè l'analogia di proprietà e di origini che presenta con quella ottenuta dall'acido benzoico, giustifica di doverla considerare come il derivato metilico della carbazocridina.

Nell'alcool acquoso rimane sciolta a temperatura ordinaria una sostanza, che cristallizza in prismi minuti, fusibili a + 137-138° C. solubili in acido acetico senza colorazione, colorabili in giallo dalla soluzione alcoolica di gas cloridrico, e che verranno studiati in seguito.

Torino. R. Istituto Tecnico. 1891.

Suila determinazione dello zolfo nelle sostanze organiche;

nota di ANGELO ANGELI.

(Giunta l'8 giugno 1891).

I metodi proposti per determinare lo zolfo nelle sostanze organiche sono numerosi assai ed in generale si basano tutti sull' ossidazione completa del prodotto e sulla valutazione della quantità di acido solforico forn atosi. Come mezzi ossidanti vengono impiegati l' ossigeno ad alta temperatura in presenza della spugna di platino, nitrati, permanganati, acido nitrico e cromato potassico, il jodato d' argento ed acido nitrico, per tacere degli altri, che sarebbe troppo lungo l'enumerare.

Il metodo però, che oggigiorno viene generalmente preferito, è quello di Carius (1), che consiste nell'ossidare la sostanza in tubi chiusi mediante acido nitrico concentrato. Esso si applica a tutte le sostanze organiche ed i risultati che fornisce sono molti esatti. Vi sono però sostanze, che si mostrano resistentissime anche a temperature molto elevate, e per talune l'ossidazione non è completa anche dopo un riscaldamento molto prolungato.

Avendo quest'anno avuto oc asione di eseguire parecchie determinazioni di zolfo in sostanze organiche, ho potuto convincermi come queste presentino gradi differentissimi di resistenza all'azione

(1) Berl. Berichte **3**, 697; Liebig's Annalen **136**, 129.

dell' acido nitrico ed ho potuto notare inoltre, che vengono più rapidamente ossidati quei corpi, che contengono gli alogeni e specialmente il bromo. Studiando la resistenza dei due tribromotiotoleni rispetto all' azione dell' acido nitrico, si osserva che, quando l' acido non sia molto concentrato, viene decomposto in maggior misura quello dei due tribromotiotoleni, che, nella reazione, libera una maggiore quantità di bromo (1).

Da una esperienza in cui venne adoperato acido nitrico della densità = 1,45 (a 15°), con una durata dell' azione di 51 minuti a 0°, si ebbero i seguenti numeri:

α-tribromotiotolene,	quantità trasformata	24,14 per cento.
β-tribromotiotolene,	„ „	31,12 „

Queste osservazioni mi suggerirono l' idea di provare se l'aggiunta di bromo all' acido nitrico favorisse l' ossidazione delle sostanze solforate, per potere in tal modo abbreviare la durata del riscaldamento non solo, ma ancora per non dover portare i tubi a temperature eccessivamente elevate, come non di rado è necessario.

Ho incominciato a questo scopo a fare una esperienza comparativa col *sulfonale*, sostanza resistentissima all' azione dell' acido nitrico. Due tubi, contenenti l' uno (A) sulfonale ed acido nitrico della densità 1,45 (a 15°) e l' altro (B) le stesse due sostanze, in identiche proporzioni, con aggiunta di bromo, vennero scaldati per mezz'ora circa a 180°.

I risultati sono i seguenti:

tubo (A), senza bromo:

gr. 0,3276 di sulfonale diedero gr. 0,0360 di $BaSO_4$; quantità della sostanza trasformata: 5,37 per cento;

tubo (B), con bromo:

gr. 0,3108 di sulfonale diedero gr. 0,0494 di $BaSO_4$; quantità della sostanza trasformata: 7,78 per cento.

(1) Queste osservazioni fanno parte del lavoro di Ciamician e me, pubblicato in questo periodico: " Considerazioni ed esperienze intorno alla costituzione intima dei nuclei tetrolici. „

I numeri che esprimono le quantità trasformate stanno fra loro circa come 2 a 3. Si vede quindi come realmente il bromo eserciti un'influenza acceleratrice sul processo di ossidazione.

Come esempio dell' applicabilità di questo metodo riporterò quì due analisi in cui l' ossidazione venne eseguita con acido nitrico e bromo.

Acido tienilpirrazolico $C_{14}H_{10}N_2O_2S$. Quest' acido venne ottenuto in questo laboratorio dal signor S. Salvatori.

Riscaldato con acido nitrico (d = 1,52) per circa 5 ore a 200⁰ non era completamente ossidato.

Riscaldato invece con acido nitrico (d = 1,52) e qualche goccia di bromo per 4 ore circa a 200⁰, si ebbero i seguenti numeri :

gr. 0,2382 di sostanza diedero gr. 0,2030 di $BaSO_4$.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
S	11,70	11,85

Sulfonale $C_7H_{16}O_4S_2$. Riscaldato con HNO_3 (d = 1,52) e bromo per circa 6 ore a 210⁰.

gr. 0,3250 di sostanza diedero gr. 0,6618 di $BaSO_4$.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
S	27,96	28,07

L'aggiunta di bromo, che non complica affatto il processo analitico e non influisce sull' esattezza dei risultati, offre dunque un modo assai semplice per rendere più sollecita la determinazione dello zolfo nelle sostanze organiche col processo di Carius.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, giugno 1891.

Sulla costituzione degli etilpirroli;

nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 9 giugno 1891*) .

In un lavoro pubblicato poco tempo fa (1), ho esposto un metodo, il quale permette di determinare la costituzione degli omologhi del pirrolo, e mi sono proposto di applicarlo allo studio degli etilpirroli, che sono stati preparati in questi ultimi anni per vie differenti.

Nel 1887 Dennstedt e Zimmermann (2) ottennero, per azione della paraldeide sul pirrolo in presenza di cloruro di zinco, un c-etilpirrolo, che bolle a 163-165^0, il quale dà un derivato acetilico, che fonde a 47^0 ed un derivato cinnamilico, il di cui punto di fusione è di 150^0.

Più tardi Ciamician ed io (3) potemmo avere, per azione diretta del joduro di etile sul composto potassico del pirrolo, lo stesso etilpirrolo. L' identità di questi due prodotti venne da me provata l' anno scorso mediante i caratteri dei derivati cinnamilici (4).

Ultimamente poi Dennstedt (5), facendo passare un miscuglio a volumi eguali di pirrolo ed alcool etilico sulla polvere di zinco convenientemente riscaldata, ottenne un c-etilpirrolo, bollente fra 163–165^0, che egli ritiene identico a quello preparato col joduro etilico.

Finora dunque dei due etilpirroli, che la teoria fa prevedere, non era stato ottenuto con certezza che uno soltanto.

Si sa del resto che nei pirròli isomeri i caratteri fisici e quelli dei loro derivati immediati non sono molto differenti fra loro, e la questione se in queste sintesi si formasse soltanto un etilpirrolo oppure tutt' e due gli isomeri, non poteva finora essere risolta con certezza. Inoltre non era nota definitivamente la posizione

(1) Rend. Lincei vol. VII, 344, 1° sem. e Gazz. Chim. **21.**
(2) Berl. Ber. XIX, 2189.
(3) Rend. Lincei vol. V, 14; Berl. Ber. XXII, 659: Gazz. Chim. XIX, 90.
(4) Rend. Lincei vol. VI, 2° sem. 207 e Gazz. Chim. **20.**
(5) Berl. Ber. XXIII, 2562.

del radicale alcoolico nell'etilpirrolo ottenuto sinteticamente e soltanto per analogia coll' isopropilpirrolo, si supponeva che questo composto appartenesse alla serie β. Similmente all' etilpirrolo, Dennstedt e Zimmermann ottennero un' isopropilpirrolo per condensazione del pirrolo con acetone in presenza di cloruro di zinco, e siccome questo pirrolo dà per fusione con potassa probabilmente l' acido β-carbopirrolico, si ammette che contenga il radicale alcoolico in posizione β.

Valendomi della trasformazione ossimica dei pirroli ho tentato di risolvere la questione sottoponendo a questo processo gli etilpirroli ottenuti per differenti vie.

1 composti ossimici vennero poi, nel modo ultimamente descritto, trasformati nei corrispondenti acidi.

I risultati delle mie esperienze in proposito sono esposti brevemente in questa Nota.

I. Sull'etilpirrolo ottenuto mediante l'alcool etilico.

Seguendo il metodo di sintesi ultimamente trovato da Dennstedt, ho preparato l' etilpirrolo facendo passare un miscuglio di volumi uguali di alcool etilico e di pirrolo attraverso un tubo riscaldato contenente polvere di zinco. Il prodotto venne distillato più volte frazionatamente e la porzione bollente sopra 150° combinata alla potassa. Dal miscuglio di pirroli secondarii ottenuti in questo modo, ho separato per distillazione frazionata la parte che bolliva fra 163-165°, la quale, secondo Dennstedt contiene l'etilpirrolo.

Questa porzione (11 gr.) sciolta in 10 volte il suo volume di alcool, al 95 per cento, fu bollita per 6 ore con la quantità necessaria di cloridrato d'idrossilammina e di carbonato sodico anidro. Per una molecola di etilpirrolo s' impiegarono due molecole di cloridrato d'idrossilammina ed una di carbonato alcalino.

Distillato il solvente a pressione ridotta, trattai a freddo il residuo con soluzione diluita di idrato potassico, onde trattenere, sotto forma di combinazione potassica, l'ossima formatasi, mentre eliminai per estrazioni con etere il pirrolo, che non aveva preso parte alla reazione.

Estraendo poi con etere la soluzione potassica, saturata con

acido carbonico o con carbonato potassico anidro per diminuire la solubilità del composto ossimico nell' acqua, ottenni, per evaporazione del liquido etereo, un residuo denso sciropposo, il quale dopo lungo riposo si solidificò quasi completamente.

Il prodotto solido (gr. 5,5 circa) venne prima lavato a freddo con etere, onde togliere la massima parte di un prodotto resinoso, che lo rende maggiormente solubile, e poi disciolto nell' etere bollente. Per raffreddamento si separa una piccola quantità (gr. 0,2 circa) di un prodotto cristallino, che purificato con ripetute cristallizzazioni dall'etere bollente, si presenta in squamette bianche, lucenti, che fondono a 134-135°. Questo composto è solubile nell'acqua, nell'alcool, nell' etere acetico, poco solubile nel benzolo e nell'etere etilico a freddo.

Una determinazione d' azoto dette numeri corrrispondenti a quelli richiesti da una diossima:

$$C_6H_{12}N_2O_2$$

0,0894 gr. di sostanza svolsero 14,8 cc. di azoto misurato a 13°,5, ed a 754 mm..

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
N	19,63	19,45

Concentrando molto la soluzione eterea, dalla quale si separò l'ossima descritta, si ottiene col riposo un altro prodotto cristallino (gr. 4 circa), il quale, dopo molte cristallizzazioni da pochissimo etere anidro ed esente di alcool, si presenta in forma di squamette bianche splendenti, che fondono costantemente a 84-85°. Questo composto è solubilissimo nell' acqua, nell' alcool, nel benzolo, nell' etere acetico, ed è un po' meno solubile nell' etere ordinario.

Seccato nel vuoto sull' acido solforico dette all' analisi numeri che corrispondono alla stessa formula:

$$C_6H_{12}N_2O_2 \quad .$$

I. 0,1448 gr. di sostanza dettero 0,2662 gr. di CO_2 e 0,1132 gr. di H_2O.

II. 0,2513 gr. di sostanza svolsero 41,2 cc. di azoto, misurati a 13° ed a 756,5 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	50,13	—	50,00
H	8,71	—	8,34
N	—	19,56	19,45

La formazione di due ossime isomere dalla frazione bollente fra 163-165° dimostra che in essa sono contenuti almeno due composti. Come si vedrà queste due ossime derivano assai probabilmente dai due etilpirroli.

Non avendo a mia disposizione che una piccola quantità del composto ossimico che fonde a 134-135°, ho dovuto limitarmi a studiare la costituzione del secondo, di quello cioè che fonde a 84-85°.

Azione della potassa sul composto ossimico fusibile 84-85°.

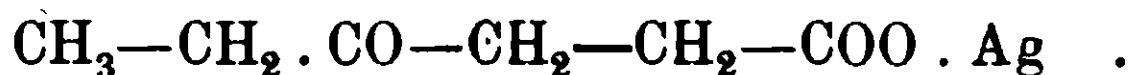
Gr. 2 circa di quest' ossima vennero bolliti con 30 cc. di una soluzione potassica al 30 per cento, fino a che cessò lo sviluppo di ammoniaca. Il liquido alcalino colorato in rosso bruno, venne saturato con anidride carbonica ed estratto ripetutamente con etere per togliere l' ossima inalterata, e quindi scolorato con nero animale. Dopo avere determinato esattamente la quantità di alcali contenuta nella soluzione, vi aggiunsi la quantità calcolata di acido solforico e portai a secco evaporando prima a b. m. e quindi nel vuoto.

Il residuo, ripreso con etere anidro esente di alcool, dà, per evaporazione del solvente, un liquido denso sciropposo, il quale anche dopo prolungato riposo nel vuoto non divenne mai solido. Esso è solubile nei solventi ordinari, ha reazione nettamente acida e si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini. Con cloruro ferrico dà una colorazione violetta, con fenilidrazina un' idrazone non cristallizzabile.

Per determinare la composizione di questo acido ho analizzato il suo

Sale argentico, che si ottiene, sotto forma di precipitato bianco, trattando la soluzione acquosa concentrata del sale ammonico con una soluzione alcoolica concentrata di nitrato d'argento.

Il precipitato, lavato con alcool al 95 per conto, e seccato nel vuoto sull'acido solforico diede all'analisi numeri, che corrispondono a quelli richiesti dalla formula :

$$CH_3—CH_2 . CO—CH_2—CH_2—COO . Ag \quad .$$

I. 0,2132 gr. di sostanza diedèro 0,2344 gr. di CO_2 e 0,0772 gr. di H_2O.

II. 0,1192 gr. di sostanza dettero 0,0546 gr. di Ag.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_6H_9O_3Ag$
	I.	II.	
C	29,98	—	30,38
H	4,02	—	3,80
Ag	—	45,80	45,57

Il sale ammonico di quest'acido dà le seguenti reazioni:

L' acetato neutro di piombo dà un precipitato bianco, leggero, solubilissimo in un eccesso di reattivo.

Con cloruro mercurico la soluzione in principio si mantiene limpida , ma dopo qualche tempo si fa opalescente ed assume un aspetto gelatinoso.

Il cloruro mercuroso dà un precipitato bianco, che rapidamente si riduce a mercurio metallico.

Il nitrato d'argento produce in soluzione acquosa molto concentrata un precipitato bianco gialliccio, solubile a caldo, ma che si riduce con deposito di argento.

Con cloruro di calcio e di bario non si ottiene nessun precipitato.

La soluzione cupro-potassica del Fehling non viene ridotta.

L' analisi del sale argentico corrisponde dunque ad un acido *propionilpropionico.* Il composto da me ottenuto non può però essere identico all' acido propionilpropionico di Oppenheim ed Hellon (1), che lo prepararono per azione del sodio sull' etere etilico

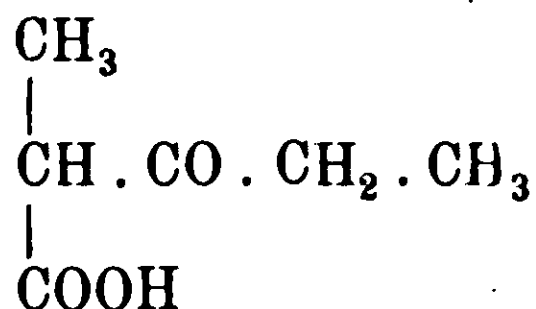
(1) Berl. Ber. X, 699.

dell' acido propionico e del quale più tardi A. Hantzsch ed Olga Wohlbrüch (1) determinarono la costituzione.

La piccola quantità di materiale di cui disponevo e la difficoltà di averne in abbondanza, mi impedirono di studiarlo più dettagliatamente, pure per il modo col quale venne ottenuto, credo gli si debba attribuire la formula dell' acido *propionilpropionico normale :*

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH \quad .$$

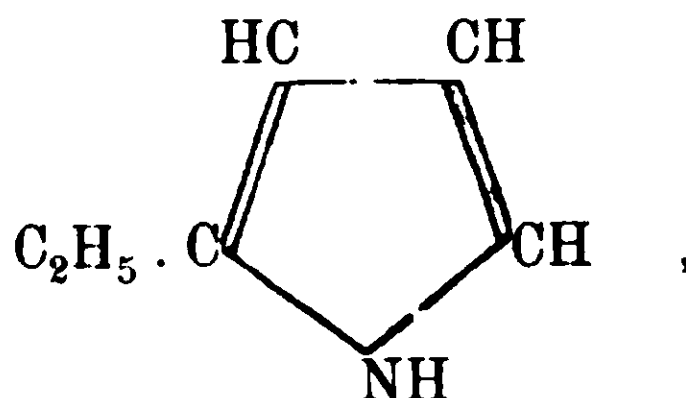
Inoltre è da rilevarsi, che il mio acido dà col cloruro ferrico, come l'acido acetacetico e l' acido levulinico, una colorazione violetta, che l'altro isomero, della formula :

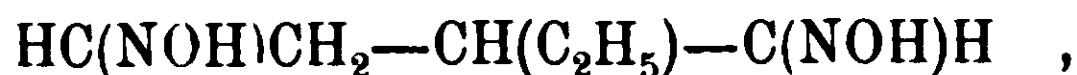
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH . CO . CH_2 . CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

non è in grado di produrre.

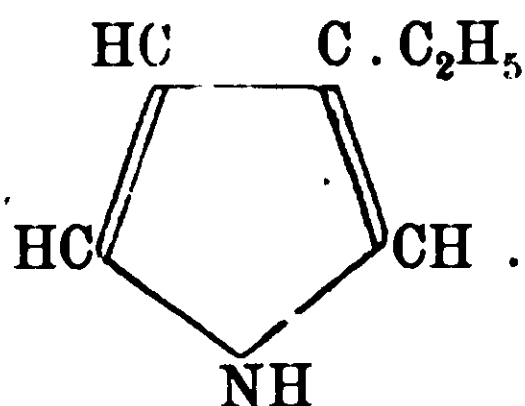
La diossima, che fonde a 84-85°, ha dunque la costituzione seguente :

$$CH_3 . CH_2 . C(NOH)-CH_2-CH_2-C(NOH)H \quad ,$$

e deriva da un α-etilpirrolo

$$\begin{array}{ccc} & HC = CH & \\ C_2H_5 . C & & CH \\ & NH & \end{array} \quad ,$$

L' altro composto ossimico, che ha, il punto di fusione più elevato 134-135°, sarà probabilmente l' ossima dell' aldeide etilsuccinica

$$HC(NOH)CH_2-CH(C_2H_5)-C(NOH)H \quad ,$$

(1) ibid. XX, 1820.

ammettendo, come è assai probabile, che derivi dal β-etilpirrolo:

II. SUL C-ETILPIRROLO OTTENUTO COL JODURO D'ETILE.

Avendo trovato che per condensazione del pirrolo coll' alcool etilico, mediante la polvere di zinco a temperatura elevata, si formano tutt' e due gli etilpirroli, era interessante ricercare se anche nella azione del joduro etilico sul composto potassico del pirrolo avessero origine gli stessi prodotti.

Le mie esperienze dimostrarono però che in questo caso l'α-etilpirrolo non si forma.

Gr. 5 di c-etilpirrolo, bollente fra 163-165°, messi a reazione nelle solite condizioni con l' idrossilammina, dopo 10 ore di ebollizione non diedero che una assai piccola quantità dell' ossima fondente a 134-135°.

Una determinazione di azoto dette numeri, che si avvicinano a quelli richiesti dalla formula:

$$C_6H_{12}N_2O_2 .$$

0,0760 gr. di sostanza svolsero 12,8 cc. di azoto misurati a 14,2 od a 755,6 mm..

In 100 parti:

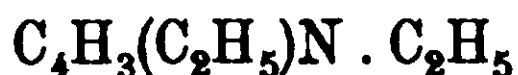
	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
N	19,97	19,45

I caratteri di questo composto, e specialmente il suo punto di fusione, corrispondono perfettamente a quelli della ossima già descritta, per cui non vi può essere dubbio alcuno sulla identità dei due prodotti.

Nell'azione del joduro etilico sul composto potassico del pirrolo si forma dunque il β-etilpirrolo, identico a quello ottenuto colla paraldeide.

La piccola quantità di prodotto ossimico da me ottenuto non deve recar meraviglia perchè è noto, dalle ricerche pubblicate l'anno scorso, che i derivati pirrolici della serie " β " presentano una resistenza maggiore dei pirroli appartenenti alla serie " α ".

L'nc-dietilpirrolo :

$$C_4H_3(C_2H_5)N . C_2H_5$$

sembra poi avere la massima stabilità, poichè da questo prodotto non potei ottenere neppure traccia di composto ossimico. Anche questo comportamento sta in perfetto accordo con i fatti scoperti l'anno scorso (1).

Bologna. Laboratorio di chimica generale, giugno 1891.

Sulle ossime di alcuni acidi chetonici della serie aromatica;

memoria di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 9 giugno 1891*).

In una memoria pubblicata lo scorso anno (2) comunicai i risultati delle ricerche eseguite sul comportamento di alcuni acidi chetonici, con la fenilidrazina e l'idrossilammina, ottenuti ossidando con permanganato potassico l'isosafrolo, l'anetolo, l'isometileugenolo e l'isapiolo.

Questi acidi si combinano regolarmente con la fenilidrazina formando i rispettivi idrazoni; con l'idrossilammina invece non mi fu possibile allora di preparare le corrispondenti ossime, ma ottenni in luogo di queste i nitrili degli acidi piperonilico, anisico, veratrico ed apiolico.

Per l'importanza che i composti ossimici hanno acquistato re-

(1) G. Ciamician e C. U. Zanetti. Ricerche intorno alla stabilità del nucleo pirrolico noi diversi derivati del pirrolo. Rend. Lincei vol. VI, 1° sem., 556.

(2) Gazz. chim. XX, 692.

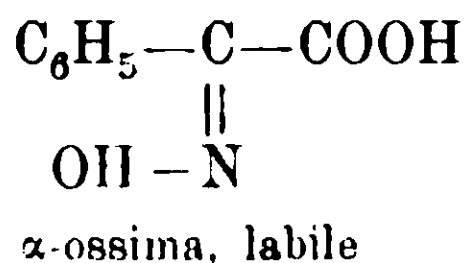
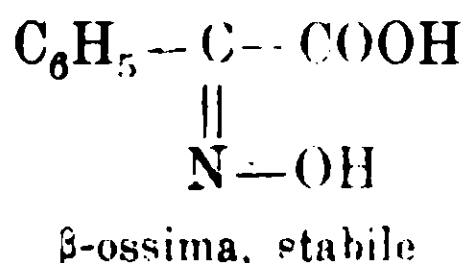
contemente in seguito ai lavori di Hantzsch e dei suoi allievi, ho creduto necessario riprendere lo studio dell' azione dell' idrossilammina su questi acidi chetonici per tentare d'ottenere le ossime relative.

Operando convenientemente riuscii, non senza difficoltà, a preparare le ossime degli acidi piperonilchetonico, anisicochetonico e apionchetonico, e riscontrai in queste una grande instabilità e tendenza ad eliminare acqua ed anidride carbonica per trasformarsi nei nitrili corrispondenti.

Questa trasformazione si effettua completamente in soluzione acquosa per l' azione del calore, degli acidi e specialmente del cloridrato d'idrossilammina. Si comprende quindi come nelle prime ricerche, nelle quali impiegai sempre un eccesso di idrossilammina, non riuscissi ad isolare i composti ossimidici.

Sul principio di questo anno Hantzsch (1), continuando le ricerche sulla costituzione delle ossime e sulla causa delle isomerie che sempre più frequentemente si incontrano nei derivati della idrossilammina, riuscì a preparare dall' acido fenilgliossilico una nuova ossima oltre a quella già nota, e spiegò l'isomeria di questi composti con le due configurazioni:

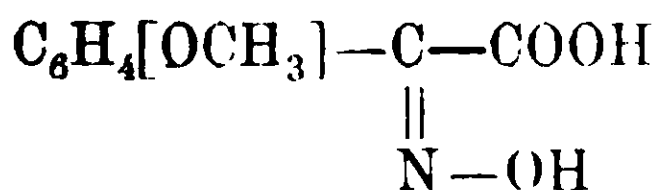
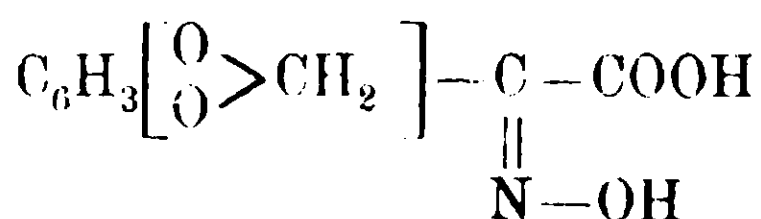
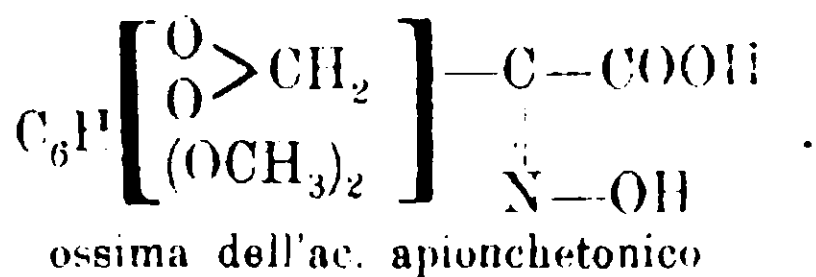
$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \| \\ OH-N \end{array}$$

β-ossima, stabile — α-ossima, labile

Gli acidi ossimidici da me ottenuti corrispondono in tutte le loro proprietà alla β-ossima dell' acido fenilgliossilico e quindi, se si accetta l' ipotesi di Hantzsch e Werner sulla asimmetria dell' atomo d' azoto nei derivati dell' idrossilammina, si possono rappresentare con le seguenti formole:

$$\begin{array}{c} C_6H_4[OCH_3]-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_3\left[{}^{O}_{O}>CH_2\right]-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

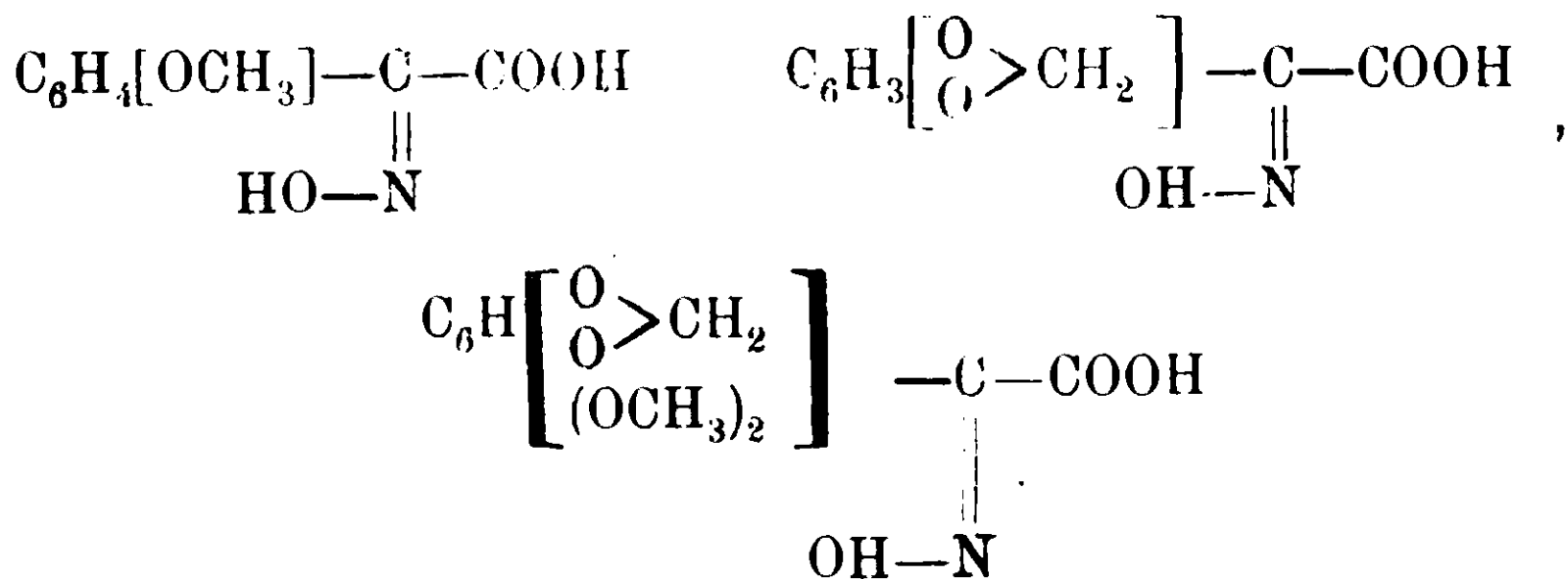
ossima dell'acido anisicochetonico — ossima dell'acido piperonilchetonico

$$\begin{array}{c} C_6H\left[\begin{array}{l} {}^{O}_{O}>CH_2 \\ (OCH_3)_2 \end{array}\right]-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

ossima dell'ac. apionchetonico

(1) Berl. Ber. XXIV, 41.

Le tre ossime isomere appartenenti alla serie α, di cui l'ipotesi di Hanztsch farebbe prevedere l'esistenza :

$$C_6H_4[OCH_3]-\underset{\substack{\| \\ HO-N}}{C}-COOH \qquad C_6H_3\left[{O \atop O}>CH_2\right]-\underset{\substack{\| \\ OH-N}}{C}-COOH,$$

$$C_6H\left[\begin{matrix}{O \atop O}>CH_2 \\ (OCH_3)_2\end{matrix}\right]-\underset{\substack{\| \\ OH-N}}{C}-COOH$$

non furono da me ottenute nè direttamente dagli acidi , nè indirettamente col cloruro di acetile , per mezzo del quale Hantzsch effettua la trasformazione della β ossima dell' acido fenilgliossilico nella α-ossima instabile.

Risulta quindi che la configurazione α, stabile nelle aldossime aromatiche , già instabile nelle ossime dell' acido fenilgliossilico e non ancora riscontrata nell'ossima dell'acido tienilgliossilico, manca pei composti ossimici degli acidi da me studiati. Per l'analogia di costituzione che questi hanno con l'acido fenilgliossilico, tale fatto denota una speciale influenza esercitata dagli ossimetili e ossimetileni contenuti nel nucleo benzolico. La presenza di questi radicali alcoolici rende per lo meno tanto labile la configurazione α, che, nelle condizioni nelle quali operai, non è possibile prepararne i derivati corrispondenti.

Del resto Hantzsch (1), rilevò già, dai pochi fatti fin ora noti, la tendenza dell'ossidrile ossimico d' evitare in generale la vicinanza dei sostituenti nel nucleo benzolico , specialmente quando questi sono formati da radicali alcoolici.

Nel corso di queste ricerche avendo dovuto ossidare grandi quantità di isosafrolo , mi avvidi che nel processo di ossidazione col permanganato, oltre ai due acidi piperonilico e diossimetilenfenilgliossilico , trovato da Ciamician e Silber (2), si forma in piccola quantità un acido che differisce dall'ultimo per due atomi di idrogeno in più, e che venne riconosciuto per acido *diossimetilenfenilglicolico*.

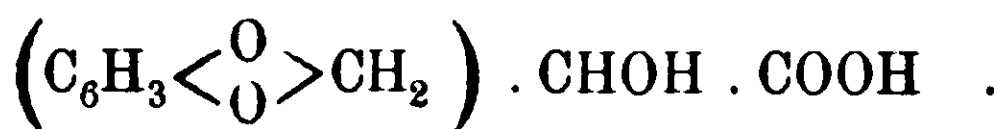
(1) Berl. Ber. XXIV, 27.
(2) Berl. Ber. XXIII, 1159. Gazz. chim. XX, 550.

Acido diossimetilenfenilglicolico.

Questo acido essendo molto solubile nell'acqua passa nelle acque madri nella precipitazione dell'acido piperonilico, insieme all'acido chetonico e viene con questo asportato dall'etere. Nel cristallizzare l'acido chetonico dal benzolo bollente, l'acido diossimetilenfenilglicolico resta per la maggior parte indisciolto e lo si può cristallizzare dall' acqua. Questa però, a caldo lo resinifica facilmente e perciò non lo si ottiene mai perfettamente bianco.

Meglio è sciogliarlo in etere acetico e precipitare la soluzione con etere di petrolio. Lo si ottiene allora in fiocchi bianchissimi, ohe fondono a 156°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola:

$$\left(C_6H_3<{}^{O}_{O}>CH_2\right).CHOH.COOH\quad.$$

0,1364 gr. di sostanza fornirono 0,2738 gr. di CO_2 e 0,0500 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8O_5$
C	54,74	55,10
H	4,07	4,08

Questo acido si scioglie nell'acido solforico con colorazione violetta; la sua soluzione acquosa precipita coi sali di zinco, ed ha tutte le proprietà riscontrate da Lorenz (1), che l' ottenne saponificando la cianidrina del piperonale. Questo autore dà però, per l'acido cristallizzato dall' acqua, un punto di fusione alquanto più basso, cioè 152-153°.

Si scioglie inoltre in anidride acetica e dalla soluzione si depongono bei cristalli, probabilmente di un composto acetilico che, per mancanza di materiale, non potei studiare.

Da 30 gr. di isosafrolo non si ottengono che 0,5 di tale acido allo stato puro.

(1) Berl. Berichte XIV, 793.

I. OSSIMA DELL' ACIDO PIPERONILCHETONICO.

Questo composto si può ottenere tanto dall' acido libero, che dalla ossima del suo etere metilico.

L'etere metilico dell' acido piperonilchetonico, $\left[C_6H_3\begin{cases}O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \\ \quad\ CO \,.\, COOCH_3\right]$ venne preparato saturando con corrente di gaz acido cloridrico secco, la soluzione dell'acido in alcool metilico. Distillando l'alcool ed aggiungendo acqua, si separa un olio, che presto solidifica. Lo si purifica facilmente con successive cristallizzazioni dall' alcool acquoso. Forma piccoli aghi bianchi, che fondono a 66^0, sono solubili nell'alcool e nell'etere, e quasi insolubili nell'acqua.

L'analisi diede numeri, che corrispondono alla formola:

$$C_{10}H_8O_5 \ .$$

0,2037 gr. di sostanza diedero 0,4005 gr. di CO_2 e 0,0790 gr. di H_2O.

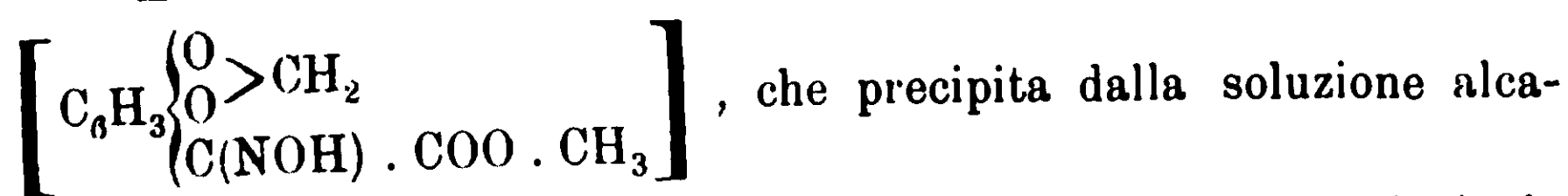
In 100 parti:

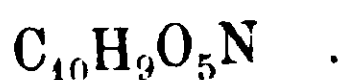
	trovato	calcolato per $C_{10}H_8O_5$
C	57,63	57,97
H	3,76	3,39

Facendo agire a caldo il cloridrato d' idrossilammina su questo etere si formano tre sostanze: il nitrile piperonilico, l' ossima dell' etere metilico, ed in piccola quantità il composto ossimico dell'acido chetonico. La separazione di queste tre sostanze venne eseguita nel seguente modo:

La soluzione alcoolica dell'etere metilico, trattata col cloridrato di idrossilammina in lieve eccesso, fu scaldata per oltre due ore a b. m. in apparecchio a ricadere. Distillato l' alcool, resta un olio che presto solidifica e che manda l' odore caratteristico del nitrile piperonilico. Infatti il composto così ottenuto, non è completamente solubile nella potassa diluita ed inoltre si scioglie in parte nel carbonato sodico. La piccola porzione, che non si scioglie nella potassa diluita, cristallizza dall'acqua in aghi, che fondono a 94^0 e che hanno tutte le proprietà del nitrile piperonilico.

Il liquido alcalino, liberato dal nitrile, venne fatto attraversare fino a saturazione da una corrente di acido carbonico. Precipita allora l'ossima dell' etere metilico, che si estrae con etere. Finalmente acidificando con acido cloridrico si separa, se la soluzione è molto concentrata, in piccola quantità il composto ossimico dell'acido chetonico.

Tutte queste operazioni devono essere eseguite nel più breve tempo possibile e si debbono impiegare soluzioni diluite e fredde di potassa e di acido cloridrico.

L' *ossima dell' etere metilico dell' acido piperonilchetonico* $\left[C_6H_3\begin{cases}O>CH_2\\O\\C(NOH)\,.\,COO\,.\,CH_3\end{cases}\right]$, che precipita dalla soluzione alcalina per azione dell' anidride carbonica, è il prodotto principale della reazione. Esso è solubile nell'acqua e nell' alcool e può venire cristallizzato da questi solventi. Per maggior cautela ho preferito precipitarlo dalla sua soluzione benzolica con poco etere petrolico. Si formano in questo modo piccoli cristalli raggruppati a rosetta, che fondono senza decomporsi a 102^0 e sono completamente solubili nella potassa diluita, insolubili invece nei carbonati alcalini.

L'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formola:

$$C_{10}H_9O_5N\ .$$

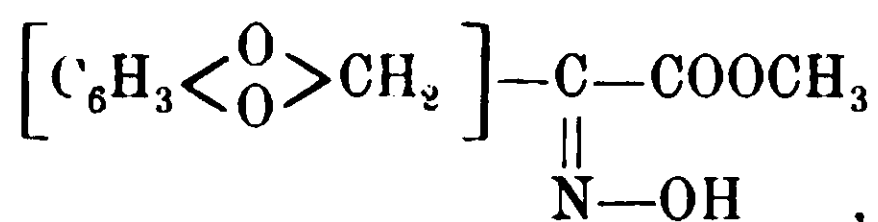
I. 0,1310 gr. di sostanza diedero 0,2588 gr. di CO_2 e 0,0489 gr. di H_2O.

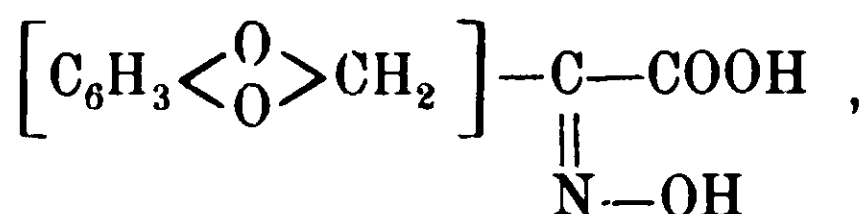
II. 0,2105 gr. di sostanza diedero 11,4 cc. di azoto, misurati a 13^0,5 e 761 mm..

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9O_5N$
	I.	II.	
C	53,87	—	53,81
H	4,14	—	4,03
N	—	6,46	6,28

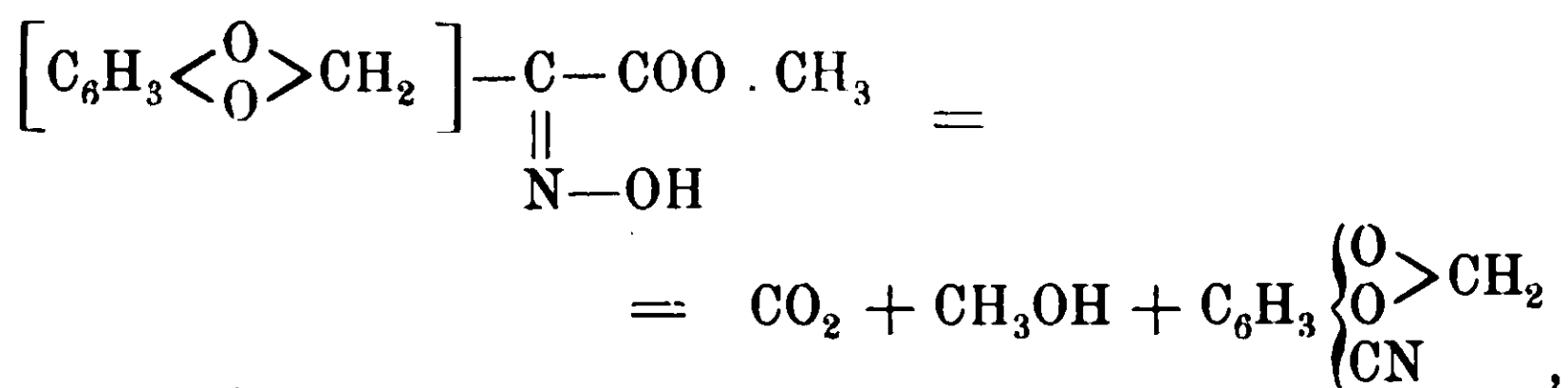
Il composto così ottenuto è quindi l'ossima dell' etere metilico dell' acido piperonilchetonico o meglio l' etere metilico dell' acido

diossimetilenfenilossimidoacetico. Esso ha molto probabilmeuto la seguente configurazione :

$$\left[C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOCH_3 \quad ,$$

perchè saponificato dà un acido ossimidico, che ha certamente la costituzione β;

$$\left[C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOH \quad ,$$

come verrà provato in seguito. Inoltre il nitrile piperonilico, che si forma sempre in quantità variabile nella reazione tra l' etere metilico dell' acido chetonico e l' idrossilammina proviene senza dubbio dalla scissione dell'etere ossimico :

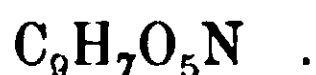
$$\left[C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COO\,.\,CH_3 =$$

$$= CO_2 + CH_3OH + C_6H_3\begin{cases}O\\O\\CN\end{cases}\!\!\!>CH_2 \quad ,$$

ciò che sta in buon accordo coi caratteri delle configurazioni β.

Ossima dell' acido piperonilchetonico. (Acido diossimetilenfenilossimidoacetico) $\left[\left(C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2\right)C(NOH)COOH\right]$. La saponificazione del composto ora descritto si compie anche a freddo con soluzione diluita di potassa, ma più facilmente scaldando a b. m. non sopra ai 50-60°. L'olio, che l' etere asporta dopo avere acidificato il liquido, si rapprende presto in massa biancastra, solubile facilmente nell' acqua, da cui cristallizza in aghi. Però il riscaldamento a b. m. della soluzione acquosa non è metodo conveniente a purificare il composto, per la gran facilità con la quale in tali condizioni esso si trasforma in nitrile piperonilico. La purificazione si fa perciò in modo più sicuro impiegando l' etere acetico e l' etere petrolico.

Dalla soluzione acetica, l' etere petrolico precipita l' acido ossimidico in minuti cristallini, che fondono, decomponendosi, a 150-151°.

La medesima ossima può anche ottenersi direttamente mescolando la soluzione acquosa diluita dell' acido piperonilchetonico, con la quantità calcolata di cloridrato di idrossilamminn, e scaldando per poco tempo a 60-70^0, oppure la temperatura ordinaria, prolungando l' azione per due o tre giorni. Quando si fa palese l' odore del nitrile piperonilico si estrae con etere e si purifica l'ossima nel modo descritto.

L'analisi diede numeri, che concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_9H_7O_5N \quad .$$

I. 0,1940 gr. di sostanza diedero 0,3664 gr. di CO_2 e 0,0630 gr. di H_2O.

II. 0,2044 gr. di sostanza diedero 11,4 cc. di azoto , misurati a 14^0,2 e 762 mm..

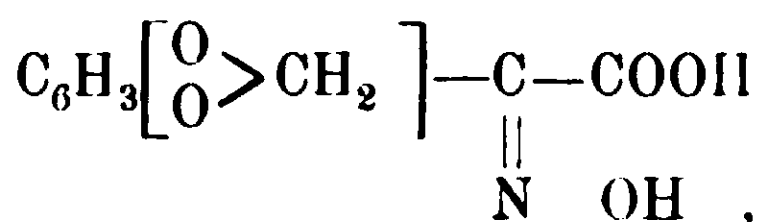
In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_7O_5N$
	I.	II.	
C	51,51	—	51,67
H	3,60	—	3,35
N	—	6,66	6,69

È solubile nel carbonato sodico, nell'alcool, nell' etere, nel benzolo e nell'acqua. La soluzione acquosa dà precipitati bianchi coi sali di mercurio, con l' acetato di piombo, e, se è molto concentrata, dà anche un precipitato verde con l'acetato di rame.

La conversione di questo composto in nitrile piperonilico, che lentamente avviene già a freddo in soluzione acquosa, si effettua rapidamente e con rendimento quasi quantitativo a caldo. La presenza di acidi, e meglio ancora di cloridrato d' idrossilammina, la reudono più facile. Il nitrile si ottiene del pari facendo passare una corrente di gaz acido cloridrico secco nella soluzione eterea dell'acido ossimico.

Questa facile e netta trasformazione rende probabile, che esso corrisponda alla β-ossima dell'acido fenilgliossilico:

$$C_6H_3\left[{O \atop O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N\quad OH}{||}}{C}-COOH \quad ,$$

Per cercare d'ottenere il composto isomero avente la configurazione α, ho fatto agire sull' acido l' idrossilammina, per tre o quattro ore alla temperatura di 0^0, perchè in questo modo Hantzsch preparò l'α-ossima dell'acido fenilgliossilico.

Estraendo con etere e svaporando la soluzione spontaneamente o nel vuoto, ottenni un residuo giallastro, che riconobbi essere una mescolanza di acido inalterato e dell' ossima già descritta. Lo stesso risultato ebbi facendo agire l'idrossilammina in soluzione neutra ed alcalina. Anzi in tal caso la reazione avviene ancora più lentamente e l' acido rimane in gran parte inalterato.

Derivato acetilico. $\left[C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right)-C.NO(COCH_3).COOH.\right]$ La ossima dell'acido diossimetilenfenilgliossilico, si scioglie facilmente quando viene riscaldata con lieve eccesso di cloruro di acetile. Dalla soluzione raffreddata si depongono cristalli prismatici, rettangolari, incolori, discretamente grandi. Filtrati e lavati con benzolo fondono a 139-140^0 con forte sviluppo gassoso.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formola:

$$C_{11}H_9O_6N .$$

I. 0,1550 gr. di sostanza diedero 0,3001 gr. di CO_2 e 0,0542 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_9O_6N$
C	52,80	52,59
H	3,88	3,59

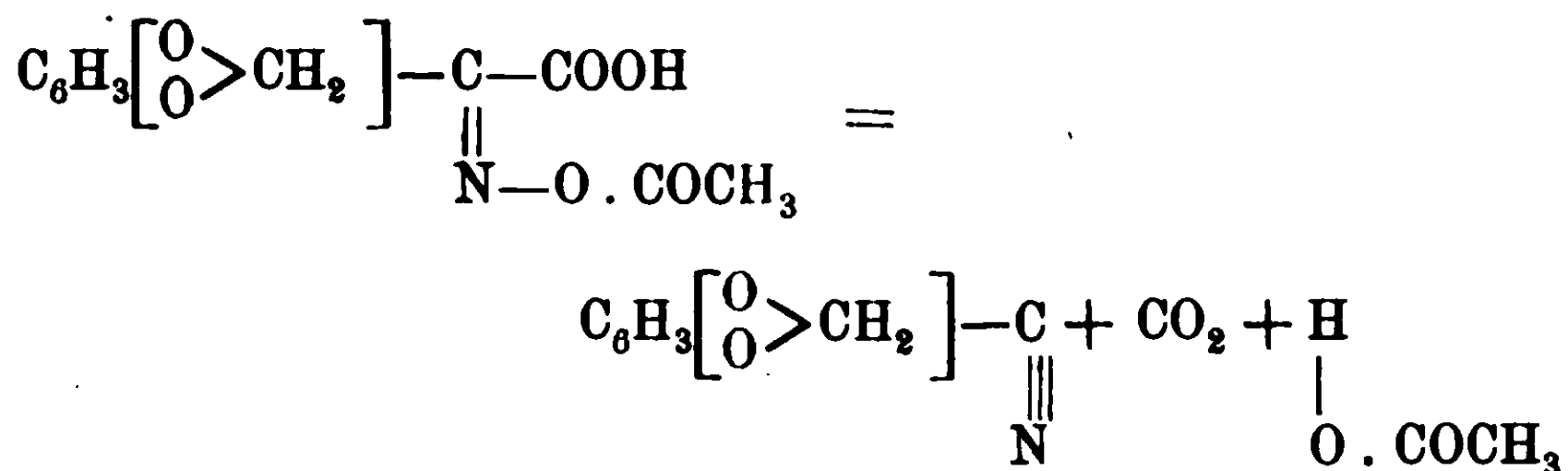
Questo stesso derivato acetilico si ottiene anche riscaldando con molta precauzione l' ossima con anidride acetica e raffreddandola rapidamente appena compiuta la soluzione. In tal modo si forma però anche molto nitrile piperonilico.

Per saponificare questo derivato acetilico lo si scioglie in potassa diluita a 0^0. Acidificando, estraendo con etere ed abbandonando l'etere all'evaporazione spontanea, si rigenera la β-ossima.

Il derivato acetilico mostra inoltre l'instabilità delle β-acetilossime. Infatti già alla temperatura ordinaria viene, dopo qualche tempo, decomposto dai carbonati alcalini, in acido acetico, anidride

carbonica e nitrile. La decomposizione si può esprimere con la seguente equazione :

$$C_6H_3\left[{O \atop O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N-O\,.\,COCH_3}{\|}}{C}-COOH =$$

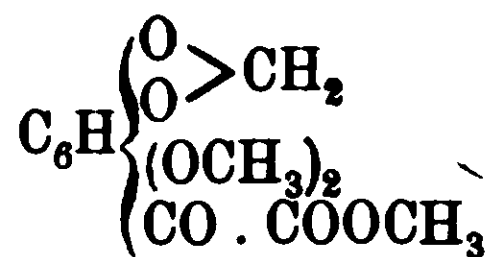
$$C_6H_3\left[{O \atop O}>CH_2\right]-\underset{\underset{N}{|||}}{C} + CO_2 + \underset{\underset{O\,.\,COCH_3}{|}}{H}$$

Il cloruro di acetile non è quindi capace di operare la trasformazione nel composto isomero come fa con l' ossima dell' acido fenilgliossilico. Sotto tale rispetto si ha invece una completa analogia con l'unica ossima dell'acido tienilgliossico, la quale ha pure, secondo Hantzsch, la configurazione β.

II. Ossima dell'acido apionchetonico. (Apionilgliossilico).

Ho preparato questo composto non direttamente dall' acido, ma saponificando l'ossima del suo etere metilico.

L'etere metilico dell'acido apionilgliossilico fu preparato saturando con corrente di acido cloridrico gassoso e secco, la soluzione dell'acido in alcool metilico. Cristallizza in aghi dall' alcool diluito e si purifica facilmente. Fonde a 62°. È solubilissimo nell' alcool e nell'etere, insolubile in acqua, poco solubile nel benzolo.

L'analisi diede numeri che corrispondono alla formola :

$$C_6H\begin{cases}{O \atop O}>CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO\,.\,COOCH_3\end{cases}$$

0,1910 gr. di sostanza diedero 0,3779 gr. di CO_2 e 0,0786 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_7$
C	53,95	53,73
H	4,57	4,47

Ossima dell' etere metilico dell' acido apionilgliossilico.

$\left[C_6H \begin{cases} O \\ O \end{cases} > CH_2 \; (OCH_3)_2 \; C(NOH) . COOCH_3 \right]$. L'etere ora descritto, sciolto in alcole assoluto, fu addizionato della quantità calcolata di cloridrato di idrossilammina e scaldato a b. m. in apparecchio a ricadere per circa due ore. La soluzione alcoolica assume tinta giallo-rossastra. Distillato l'alcole, per aggiunta di acqua si separa un olio rosso bruno, che tosto si solidifica. Il composto non contiene che traccio di nitrile apiolico e di acido ossimidico, onde è inutile il processo di purificazione con la potassa, impiegato nel caso dell' acido piperonilchetonico. È invece inquinato da una materia rossastra, dalla quale non si riesce a liberarlo che con successive precipitazioni frazionate della soluzione benzolica mediante etere petrolico.

L' etere ossimico forma minuti cristalli bianchi e fonde a 129° senza decomporsi. È completamente solubile nella potassa, insolubile invece nel carbonato sodico.

L' analisi fornì i seguenti risultati, che concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{12}H_{13}O_7N \quad .$$

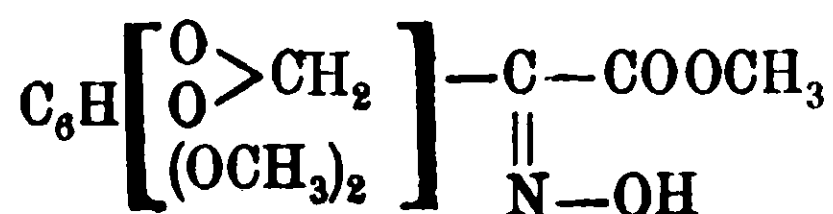
I. 0,1805 gr. di sostanza diedero 0,3385 gr. di CO_2 e 0,0788 gr. di H_2O.

II. 0,1939 di sostanza fornirono 8,4 cc. di azoto misurati a 10° e 762 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{13}O_7N$
	I.	II.	
C	51,14	—	50,88
H	4,85	—	4,56
N	—	5,24	4,94

Il composto così ottenuto si saponifica a freddo con la potassa e si trasforma nel corrispondente acido β-ossimidico. Gli si può attribuire quindi con molta probabilità la seguente costituzione:

$$C_6H\left[\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>CH_2 \\ (OCH_3)_2\right]-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOCH_3$$

Ossima dell' acido apionilgliossilico. (Acido diossimetilendiossidimetilfenilossimidoacetico). $\left[C_6H\begin{cases}O \\ O\end{cases}>CH_2 \; (OCH_3)_2 \; C.NOH.COOH\right]$. Questo composto si ottiene facilmente dall' etere ossimico ora descritto, sciogliendolo in potassa ed abbandonando tale soluzione per poco tempo alla temperatura ordinaria. Acidificando precipita l' acido ossimidico in forma di squame bianche e splendenti. Si purifica molto facilmente cristallizzandolo dall'alcool diluito. Quando è puro si presenta in bellissime squamette bianche con riflessi argentei. È insolubile nell'etere, pochissimo solubile nel benzolo, e poco nell'acqua bollente. Si scioglie invece facilmente nell'alcool.

La soluzione acquosa diluita non precipita nè con l' acetato di piombo, nè coi sali di rame e di mercurio.

L' analisi fornì i seguenti risultati corrispondenti alla formola:

$$C_{11}H_{11}O_7N \quad .$$

I. 0,1832 gr. di sostanza diedero 0,3284 gr. di CO_2 e 0,0691 gr. di H_2O.

II. 0,2278 gr. di sostanza diedero 10,5 cc. di azoto, misurati a 10°,5 e 756 mm..

In 100 parti:

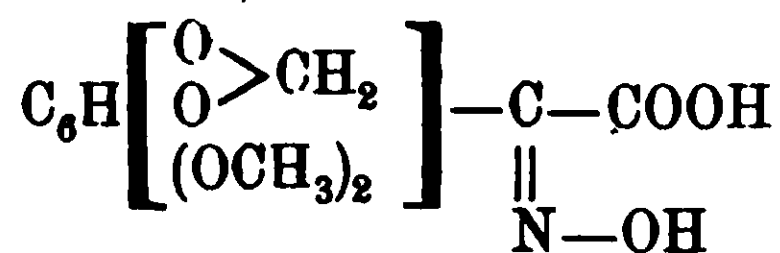
	trovato		calcolato per $C_{11}H_{11}O_7N$
C	48,88	—	49,04
H	4,18	—	4,09
N	—	5,37	5,20

La trasformazione di questo acido nel nitrile apiolico avviene, benchè lentamente, in soluzione acquosa già alla temperatura ordinaria e più rapidamente scaldandolo con acidi e con cloridrato d'idrossilammina. Si compie pure facendo passare una corrente di gaz acido cloridrico attraverso alla soluzione eterea dell' acido ossimidico.

Non sono riuscito a preparare il derivato acetilico di questa ossima, nè a trasformarla in un composto isomero per mezzo del cloruro di acetile. Nell'anidride acetica essa si scioglie facilmente

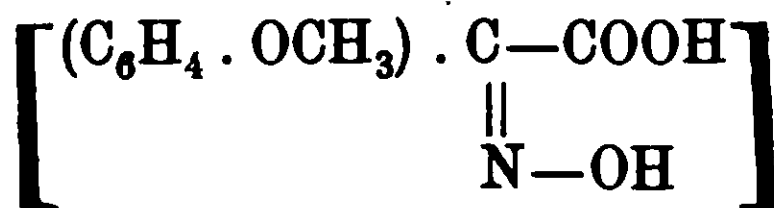
già a temperatura ordinaria e con sviluppo gassoso, ma dalla soluzione si depongono dopo raffreddamento solamente cristalli di nitrile apiolico. Nel cloruro di acetile non si scioglie che con grandissima difficoltà, a caldo in un eccesso del reattivo, ma quando è avvenuta la soluzione, l' ossima è già ccmpletamente trasformata in nitrile.

Per questo comportamento è logico attribuire anche all' ossima dell'acido apionchetonico, la costituzione:

$$C_6H\left[\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!CH_2 \atop (OCH_3)_2\right]-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOH$$

La mancanza di materiale non mi permise di studiare l' azione dell'idrossilammina direttamente sull'acido apionchetonico. A caldo e con un eccesso di cloridrato d' idrossilammina, si ottiene subito il nitrile apiolico come ho dimostrato lo scorso anno. È molto probabile però che operando come feci per l' acido piperonilchetonico, con la quantità strettamente necessaria di cloridrato di idrossilammina, si arrivi ad ottenere il composto ossimico anche direttamente dall'acido.

L'esistenza di un'ossima isomera con quella descritta, in questo caso speciale è resa poi ancora assai più improbabile dalla circostanza che, nel nucleo benzolico dell' acido apionilgliossilico uno degli ossimetili sta in posizione *orto* rispetto al carbonile chetonico. Ora è noto che Goldschmidt, Beckmann (1) e recentemente Erdmann (2), osservarono che le aldossime aromatiche ortosostituite non presentano isomerie.

III. Ossima dell'acido anisico-chetonico.

$$\left[(C_6H_4 \,.\, OCH_3) \,.\, \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOH\right]$$

(*Acido p-ossimetilfenilossimidoacetico*).

Per trasformare completamente l' acido chetonico dell' anetolo

(1) Berl. Ber. XXIII, 3319.

(2) L. Annalen **260**, 54.

nella corrispondente ossima bisogna, analogamente a quanto si fece per l'acido piperonilchetonico, scaldare per qualche tempo la soluzione acquosa dell' acido, addizionato della quantità calcolata di idrossilammina, alla temperatura di 50-60°, oppure lasciare il miscuglio per uno o due giorni alla temperatura ordinaria. Operando in soluzione neutra o alcalina si ottiene, tanto a freddo che a caldo, lo stesso composto ossimico, ma la reazione è più lenta e parte dell' acido resta inalterato. Tanto nel primo caso come nel secondo, si fa palese l' odore del nitriie anisico, che si forma sempre in quantità variabile. L'estratto etereo viene cristallizzato dall'etere acetico, dal quale si depone in bei cristalli incolori abbastanza voluminosi. Se vi sono quantità non trascurabili di nitrile anisico si ricorre al solito trattamento con potassa diluita. Il composto così preparato è facilmente solubile nell' acqua, nell' alcool e nell' etere, fonde a 145-146°, decomponendosi completamente.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formula:

$$C_9H_9O_4N \ .$$

I. 0,1275 gr. di sostanza diedero 0,2598 gr. di CO_2 e 0,0567 gr. di H_2O.

II. 0,1685 gr. di sostanza fornirono 10,5 cc. di azoto, misurati a 20° e 757 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_9O_4N$
	I.	II.	
C	55,57	—	55,38
H	4,94	—	4,61
N	—	7,26	7,18

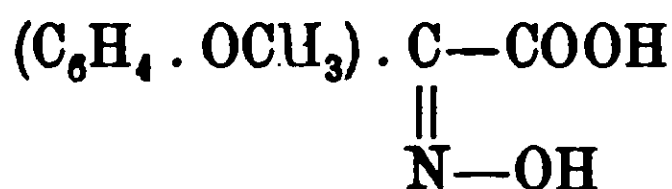
I tentativi fatti per ottenere un composto isomero facendo agire l' idrossilammina a 0° per poche ore non diedero buoni risultati. Ottenni sempre sostanze oleose, che si solidificano difficilmente e che cristallizzate, si riconobbero costituite di acido inalterato e di β-ossima.

Come le ossime precedenti anche questa si trasforma facilmente nel nitrile anisico coi soliti reattivi.

Nell'anidride acetica si scioglie facilmente con sviluppo gassoso, e solo con molte cautele si riesce ad ottenere insieme a molto nitrile anisico, piccola quantità di un composto acetilico, che fonde a 118° decomponendosi completamente. Nel cloruro d'acetile si scioglie solo a caldo e con difficoltà, trasformandosi per la maggior parte in nitrile anisico e fornendo piccola quantità della stessa acetilossima che fonde a 118°.

Questo derivato acetilico viene decomposto dai carbonati alcalini alla temperatura ordinaria in nitrile anisico, anidride carbonica ed acido acetico, mentre che saponificato a 0° con soluzione di potassa diluita ridà l'ossima primitiva.

Anche la costituzione dell'acido *p-ossimetilfenilossimidoacetico* si potrà, per la completa analogia con le ossime degli acidi fenilgliossilico e tienilgliossilieo e con le ossime già descritte, rappresentare col seguente schema:

$$(C_6H_4 . OCH_3) . \underset{\underset{\displaystyle N-OH}{\|}}{C}-COOH$$

La trasformazione in un composto isomero avente la costituzione detta da Hantzsch α, non riuscì neppure con quest'ultimo composto abbenchè questo sia il termine più semplice di questa serie di ossime di acidi ossifenilgliossilici sostituiti.

Per completare l'analogia che esiste tra gli acidi chetonici da me studiati e l'acido fenilgliossilico, faccio notare che quelli danno, come questo, delle materie coloranti condensandosi col tiofene, col fenolo e con la dimetilanilina in presenza di disidratanti.

Aggiungendo alla soluzione benzolica degli acidi chetonici del safrolo, dell'anetolo, del metileugenolo e dell'apiolo, una goccia di tiofene e poi acido solforico concentrato, questi si colora intensamente in rosso mentre il benzolo sovrastante rimane incoloro. Diluendo con acqua la colorazione scompare passando successivamente al violetto e al verde sporco.

Scaldando a b. m. le soluzioni degli acidi in fenolo ed aggiungendo acido solforico concentrato, appare tosto una colorazione azzurra passeggera che, in seguito ad abbondante sviluppo gassoso,

diventa rossa, più o meno intensa a seconda degli acidi impiegati. Cogli acidi anisicochetonico e veratrinchetonico si ha una tinta rosso rubino; con il piperonilchetonico e l'apionchetonico un color rosso assai più cupo.

Versando in acqua si separa la materia colorante in fiocchi, insolubili nell' acqua e negli acidi, solubilissimi nella soda e nei carbonati alcalini, ai quali comunicano, anche in soluzioni assai diluite, colorazioni rosso vinose intense.

Scaldando gli acidi chetonici in parola, con dimetilanilina e cloruro di zinco si formano invece materie coloranti verdi del gruppo del verde di malachite.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; giugno 1891.

La xantocreatinina nell' orina;

di G. COLASANTI.

(*Giunta il 3 giugno 1891*).

Nell'inverno dell'anno 1884, profittando della momentanea presenza in Roma del grande serraglio Bach, mi proposi di preparare l' urea dall' orina del leone (*Leo felis*), usando del semplicissimo metodo suggerito dall'Hoppe-Seyler (1) per l'orina del cane.

Il buon risultato della ricerca fu pari alla mia aspettativa.

Infatti, essendo l'orina del leone ricchissima d'urea, potei estrarne delle quantità molto superiori a quelle che ordinariamente si ottengono dall' orina del cane, nutrito abbondantemente con carne. In questa preparazione notai che l' urea del leone cristallizza in forma di squamette splendenti, sottili, bianco nivee, e non in cristalli aghiformi come quella del cane.

I 'alcool di cristallizzazione e di lavaggio dei cristalli d'urea del leone è denso, di consistenza sciropposa, untuoso al tatto, d'odore fortemente aromatico. Esso tiene disciolta una grande quantità di

(1) Hoppe-Seyler. — Handbuch d. physiol. u. pathol. chemischen Analyse, p. 136. Berlin 1883.

creatinina, come lo dimostrano le reazioni di Teodoro Weyl (1), Jaffè (2) e Thudichum (3).

Ed invero bastano poche gocciole di questo liquido allungato con acqua, perchè le prove riescano sempre positive ed appariscenti.

Da detta soluzione alcoolica, usando il metodo del Neubauer (4), è facile preparare il cloruro di zinco e creatinina.

In questa preparazione, oltre detto composto, si ottiene un corpo giallo che non si altera alla luce, e non si modifica con ripetuti lavaggi e filtrazioni attraverso il carbone animale.

Il corpo giallo, di cui è parola, in piccola parte si presenta in forma di squamette opache giallo-canarie ; in quantità maggiore in forma di piccoli ammassi granulosi giallo aranciati , i quali, osservati al microscopio, appaiono formati da gruppi di cristallini aghiformi sottili, riuniti in piccoli covoni , mescolati sempre agli ammassi mammellonati del composto di zinco e creatinina. Detti cristallini, solubili in acqua calda, insolubili in alcool , sono inseparabili da una parte del cloruro di zinco e creatinina.

Misi in serbo detto corpo nell' intento di portarvi più tardi l'attenzione e studiarne da vicino le particolarità.

Nel frattempo furono pubblicati i lavori del Gautier (5) e Monari (6) sulla xantocreatinina, e le osservazioni contradittorie dello Stadthagen (7).

(1) Weyl. — " Ueber eine neue Reaction auf Kreatinin und Kreatin ". Berichbt. d. chem. Gesellsch. Bd. XI, p. 2175, 1878.

(2) Jaffè. — " Ueber den Niederschlag , welchen Pikrinsäure in normalem Harn erzeugt und ueber eine neue Reaction des Kreatinins. " Hoppe-Seyler's Zeitscb. f. physiol. Chemie. Bd. X. p. 399, 1886.

(3) Thudichum. — Annals of chem. medicine, T. I, p. 168, 1879.

(4) Neubauer. — Ueber Kreatinin. " Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXIX, p. 31, 1861.

(5) Gautier. — " Sur les alcaloïdes dérivés de la destruction baotérienne ou physiologique des tissus animaux: Ptomaïnes et leucomaïnes. " Bulletin de l'Acad. de Mèd. 1886.

(6) Monari. — " Sulla formazione della xantocreatinina nell'organismo. " Atti della R. Accademia dei Lincei, vol. II, p. 202, 1886.

Idem. — Gazzetta chimica italiana, vol. XVII, p. 360, 1887.

Idem. — " Mutamenti nella composizione chimica dei muscoli nella fatica. " Bullettino della R. Accademia medica di Roma. Anno XV, p. 101, 1889.

(7) Stadthagen. — " Ueber das Harngift. Zeitsch. f. Klin. Medicin. Bd. XV, pag. 389, 1889.

Dalla lettura di questi lavori mi feci il concetto cho il corpo giallo, estratto dall' orina del leone, potesse essere della xantocreatinina, identiche essendone le proprietà ed i caratteri descritti dai ricordati osservatori.

Profittando della permanenza in Roma di altro serraglio, rinnovai le ricerche, le quali mi dettero un identico risultato. Acquistai perciò la convinzione che l' orina del leone, oltre la creatinina, in quantità rilevante, contiene della xantocreatinina.

La xantocreatinina, preparata coll'orina del leone, ha i caratteri indicati dal Gautier e Monari. Mi esimo dal ripeterne la descrizione, già registrata nei recenti trattati di chimica (1), e limito il mio compito a qualche considerazione fisiologica.

Come si forma la xantocreatinina nell'orina del leone?

Senza ricorrere a nuove esperienze, che nel caso speciale sarebbe impossibile praticare, credo possa trarsi profitto da quanto finora hanno sperimentalmente provato Meissner, Jolly (2), Shepard (3), Voit (4) e Monari.

Meissner e Voit hanno dimostrato che, nell'orina dei carnivori, la creatinina aumenta con la dieta carnea, inquantochè, giusta le osservazioni dell' Heintz (5), a preferenza, formasi dal gruppo creatinico preformato dei muscoli. Infatti, secondo il Meissner, la dieta carnea non provoca l' aumento di creatinina, se dalla carne fu artificialmente eliminata la creatina.

Del pari Meissner e Voit notarono che l' orina, dopo una ricca

(1) Beilstein. — Handbuch der organischen Chemie Bd., III, p. 540. Hamburg und Leipzig 1889.

1ª Huppert. — Neubauer's u. Vogel's Analyse des Harns. Wiesbaden, p. 238, 1890.

1ᵇ Hammarsten. — Lehrbuch der physiologischen Chemie, p. 216, 223 e 292. Wiesbaden 1891.

(2) Meissner und Jolly. — " Ueber das Entstehen der Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel. " Zeitsch. f. rationelle Medicin 3° Rb. Bd. XXIV, p. 97, 1865.

(3) Meissner und Shepard. — Untersuchungen ueber das Entstehen der Hippursäure in thierischen Organismus. " Hannover, p. 94-111, 1868.

(4) Voit. — Ueber das Verhalten des Kreatins, Kreatinins und Harnstoffs im Thierkörper. Zeitsch. f. Biologie Bd. IV 94-111, 1868.

(5) Heintz. — " Beitraege zur Kenntnis des Kreatins und Kreatinins. " Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie Bd. LXXIV, p. 125, 1849.

alimentazione carnea, oltre la creatinina contiene della creatina, come allorchè queste basi vengono direttamente iniettate nel sangue. Di più, Meissner e Jolly, osservarono che, in seguito alla iniezione della creatinina nel sangue, qualche volta nell' orina si rinviene dell'allantoina.

Da altra parte, per le ricerche del Monari, si sa che allorquando nel torrente circolatorio penetra una grande quantità di creatina e creatinina, vuoi per diretta iniezione nei vasi, vuoi per soverchio lavoro muscolare, queste basi, in parte vengono rieliminate allo stato di xantocreatinina. Ciò il Monari ha dimostrato nell' orina del cane, dopo l' iniezione della creatinina nel cavo peritoneale ed in quella dei soldati, in seguito a lunghe e faticose marcie.

Dal raffronto delle ricordate ricerche appare che la creatina, allorchè entra in eccesso nel torrente circolatorio, non tutta si ritrova nella orina, inalterata o trasformata in creatinina, ma in parte allo stato d'allantoina e di xantocreatinina.

Questo modo di comportarsi del gruppo creatinico, nel processo biochimico della metamorfosi regressiva, autorizza a supporre che la ricca dieta carnea, che forma l' esclusiva alimentazione del leone, introducendo nell'organismo una soverchia quantità di creatina preformata, non tutta possa venir trasformata in creatinina, nel parenchima renale, allorchè il secreto addiviene acido (Voit) (1), ma in parte rieliminata allo stato di xantocreatinina.

Questa ipotesi trova appoggio in altri fatti fisiologici osservati nella funzione dei reni.

Ed invero, allorchè un eccesso di acido benzoico, dei suoi omologhi o di sostanze che nell' organismo di trasformano in detto acido, entrano in circolazione, l'acido inalterato è rieliminato con l'orina. Ciò mostra che la funzione sintetica del parenchima renale per la formazione dell'acido ippurico, sì maestrevolmente provata da Bunge e Schmiedeberg (2), è limitata e che, per svariate circostanze, può affievolirsi e modificarsi, come lo provano l'esperienze,

(1) L. c. p. 109.

(2) Bunge und Schmiedeberg. — " Ueber die Bildung der Hippursäure. " Archiv. f. experim. Pathologie Bd. VI, p. 233, 1877.

del Weiske (1), Weyl ed Anrep (2), Jaarsveld e Stokvis (3), del pari che, a mente degli autori, dei quali abbiamo ricordate le ricerche, può modificarsi la trasformazione della creatina in creatinina.

Roma. Laboratorio di chimica fisiologica della R. Università.

Osservazioni sulla memoria di A. Hantzsch « Sull'isomeria delle ossime e la sua esistenza nella serie grassa »;

di G. MINUNNI.

(*Giunta il 1 luglio 1891*).

Alcuni mesi or sono, in una memoria comparsa in questo periodico (4) io esposi una nuova ipotesi sulla struttura delle ossime isomere. Esaminate le proprietà caratteristiche di questi corpi e tenuto conto specialmente del fatto che soltanto le ossime contenenti almeno due doppi legami davano luogo ad isomerie, venni alla conclusione che agli isomeri in questione spetta una struttura diversa, e che, per spiegare la loro esistenza e le loro trasformazioni, non è per conseguenza necessario ricorrere a concetti stereochimici.

Il Prof. A. Hantzsch, che ho l'onore di contare fra i miei maestri, ha affermato in una recente pubblicazione (5) che il tentativo

(1) Weiske. — " Untersuchungen ueber die Hippursäurebildung in Körper der Herbivoren bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel. Zeitch. f. Biologie Bd. XII, p. 241, 1876.

(2) Th. Weyl und B. v. Anrep. — " Ueber die Ausscheidung der Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers. „ Hoppe-Seyler's Zeitsch. f. physiol. Chemie Bd. IV, p. 169, 1880.

(3) Jaarsveld und Stokvis. — " Ueber den Einfluss von Nierenaffectionen auf die Bildung von Hippursäure. „ Archiv. f. experim. Patholog.e Bd. X, p. 268, 1879,

(4) Gazz. Chim. XXI, pag. 113.

(5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 1192.

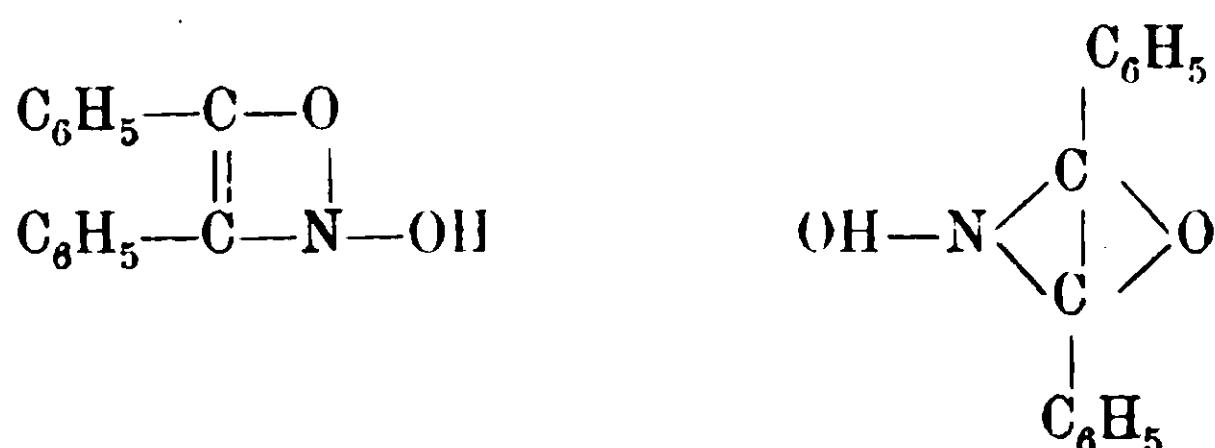
da me fatto per interpretare con formole di struttura l' isomeria delle ossime deve considerarsi come completamente fallito, perchè, secondo lui, le mie formolo di struttura non danno ragione di una serie di fenomeni, e perchè in base alla mia ipotesi non è possibile spiegare l' esistenza di due eteri ossimmidosuccinici e di due diossime dell'acido succinico.

Riserbandomi di discutere a fondo le singole questioni a misura che le ricerche sperimentali e teoretiche, che ho in corso, me ne offriranno l' occasione, mi permetto fare in questa nota alcune osservazioni d'indole generale sulla pubblicazione del Prof. Hantzsch.

Non mi sarà difficile dimostrare che le sue affermazioni sono affatto prive di fondamento, e che non solo egli non è entrato menomamente nello spirito della mia ipotesi, ma che mi ha anche attribuito, certo involontariamente, idee che non ho mai manifestato.

Osservo anzitutto che contrariamente a quanto crede il Prof. Hantzsch io non sono un avversario delle teorie stereochimiche in generale; ammetto anzi pienamente che di alcune isomerie, ad esempio di quelle degli acidi tartarici, degli acidi lattici ecc., l'unica interpretazione soddisfacente è appunto quella che si basa sulla teoria del carbonio asimmetrico; ma le diverse ipotesi stereochimiche, cui si fu costretti ricorrere per spiegare le isomerie delle sostanze non sature e delle ossime, sono molto mal fondate, come, secondo me, han provato e con considerazioni teoriche e con esperienze Michael, Anschütz, Fittig, Skraup ed altri chimici. Un esame obbiettivo delle proprietà delle ossime e degli isomeri appartenenti alla serie non satura, nonchè il numero degli isomeri conosciuti mi ha convinto che la causa dell' isomeria di questi corpi non è la diversa posizione degli atomi nello spazio, ma la diversa struttura dei singoli isomeri. In un prossimo lavoro, che già annunziai nella prima pubblicazione sui composti ossimmidici, tratterò delle applicazioni della mia ipotesi strutturistica all' isomeria di quei corpi che da alcuni vengono considerati come stereoisomeri; questo lavoro sarà forse di un certo interesse dopo la scoperta dell'acido allocinnamico fatta recentemente dal Liebermann. L'esistenza di questo composto era stata preveduta da me sin da molto tempo in base alla mia ipotesi, mentre secondo le ipotesi stereochimiche non sono possibili, come è noto, che due acidi cinnamici soltanto.

Il Prof. Hantzsch asserisce che le formole di struttura da me proposte per le benzilossime sono in contraddizione coi lavori di V. Meyer e K. Auwers, perchè questi lavori proverebbero appunto l' identità di struttura delle benzilossime. La risposta a questa obbiezione si trova già nella mia memoria a pag. 13, 14 e 25 (1). V. Meyer e K. Auwers hanno provato soltanto che le benzilossime contengono il gruppo ossimmidico normale $= NOH$ e che formole di struttura come le seguenti:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—O \\ \qquad\ \ \| \quad\ \ | \\ C_6H_5—C—N—OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ OH—N\!\left\langle \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \right\rangle\! O \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

ed altre simili già proposte da alcuni, sono assolutamente da escludersi. Nei bei lavori di questi chimici non si trova però nessun fatto che parli contro la mia ipotesi, la quale non si basa nè sugli aggruppamenti atomici espressi dalle formule precedenti, nè sopra una diversa struttura del gruppo ossimidico nelle singole ossime.

Contro la mia ipotesi parlerebbe, secondo il Prof. Hantzsch, il fatto che le isoossime posseggono proprietà diverse da quelle dei derivati del benzolo parzialmente idrogenati.

Osservo in proposito che se questi corpi hanno di comune con le isoossime l'asimmetria nella distribuzione dei doppi legami nel nucleo benzolico, la loro struttura si differenzia in molti punti radicalmente da quella delle isoossime; e questa diversità nell' aggruppamento atomico deve necessariamente esplicarsi nel diverso comportamento delle sostanze. Gli idroderivati, secondo la loro natura, hanno del resto proprietà caratteristiche differenti, e perciò il Prof. Hantzsch avrebbe dovuto almeno indicarmi quali di queste proprietà dovrebbero appartenere anche alle isoossime. Probabilmente egli ha voluto alludere alla facilità con cui i derivati del benzolo parzialmente idrogenati addizionano il bromo; ma noi nulla sappiamo ancora sul comportamento delle ossime isomere

(1) Gazz. chim. XXI, 121, 122 e 133.

rispetto a questo reagente. Siccome poi è noto che alcuni idroderivati, come ad esempio l' acido diidrotereftalico, non addizionano il bromo, e che gli acidi non saturi della serie grassa, pur avendo una struttura analoga, addizionano il bromo, l'acido bromidrico ecc. in condizioni diverse, cosí l' eventuale incapacità delle isoossime di addizionare il bromo a temperatura ordinaria non proverebbe nulla contro le mie formole di struttura. Se i derivati del benzolo parzialmente idrogenati mostrano, malgrado l'asimmetria nella distribuzione dei doppi legami nel nucleo, una stabilità maggiore delle isoossime ciò è dovuto probabilmente al fatto che mentre le isoossime, possono trasformarsi in composti isomeri stabili in virtù di una semplice trasposizione molecolare, per trasformare gli idroderivati in composti a nucleo normale è necessario che si sdoppino gli atomi di idrogeno addizionati, e che si effettui perciò un lavoro chimico maggiore.

Contrariamente a quanto ha asserito il prof. Hantzsch la formazione dei nitrili dalle β-ossime in base alle mie formole di struttura si spiega facilmente, se si tien conto delle condizioni in cui essa si verifica. Trattando i derivati acetilici delle α-ossime coi carbonati alcalini avviene una lenta saponificazione con rigenerazione delle α-ossime; nelle stesse condizioni i derivati acetilici delle β-ossime si decompongono in acido acetico e nitrile. Nello spiegare questa reazione bisogna tener presente che le β-ossime in certe condizioni si trasformano in α-derivati anche per l'azione dei carbonati alcalini. Spesso nella preparazione delle β-ossime dai cloridrati per decomposizione con carbonato sodico ho avuto occasione di osservare la rigenerazione quantitativa dell'α-derivato: questa trasposizione molecolare che conduce alla ricostituzione del nucleo benzolico normale può avvenire senza dubbio più facilmente per l' azione dei carbonati sui derivati acetilici delle β-ossime, i quali sono meno stabili di queste ultime (1).

La formazione dei nitrili è in relazione intima colla trasposizione molecolare, e si spiega ammettendo che, distrutto il nucleo laterale, la reazione si compia nelle seguenti fasi, nell' ultima delle quali s' ingenera il nitrile.

(1) La trasformazione dei derivati acetilici delle β-ossime in quelli delle α-ossime per l' azione di diversi agenti è stata osservata dallo stesso Hantzsch.

CH
HC⁄⁄ \CH + HOH
HC| ||C—CH—NOCOCH$_3$
CH | |

↗ ↘

CH
HC⁄⁄ \CH—N—OCOCH$_3$
HC| |C = CH
CH
β-benzaldossima
(derivato acetilico)

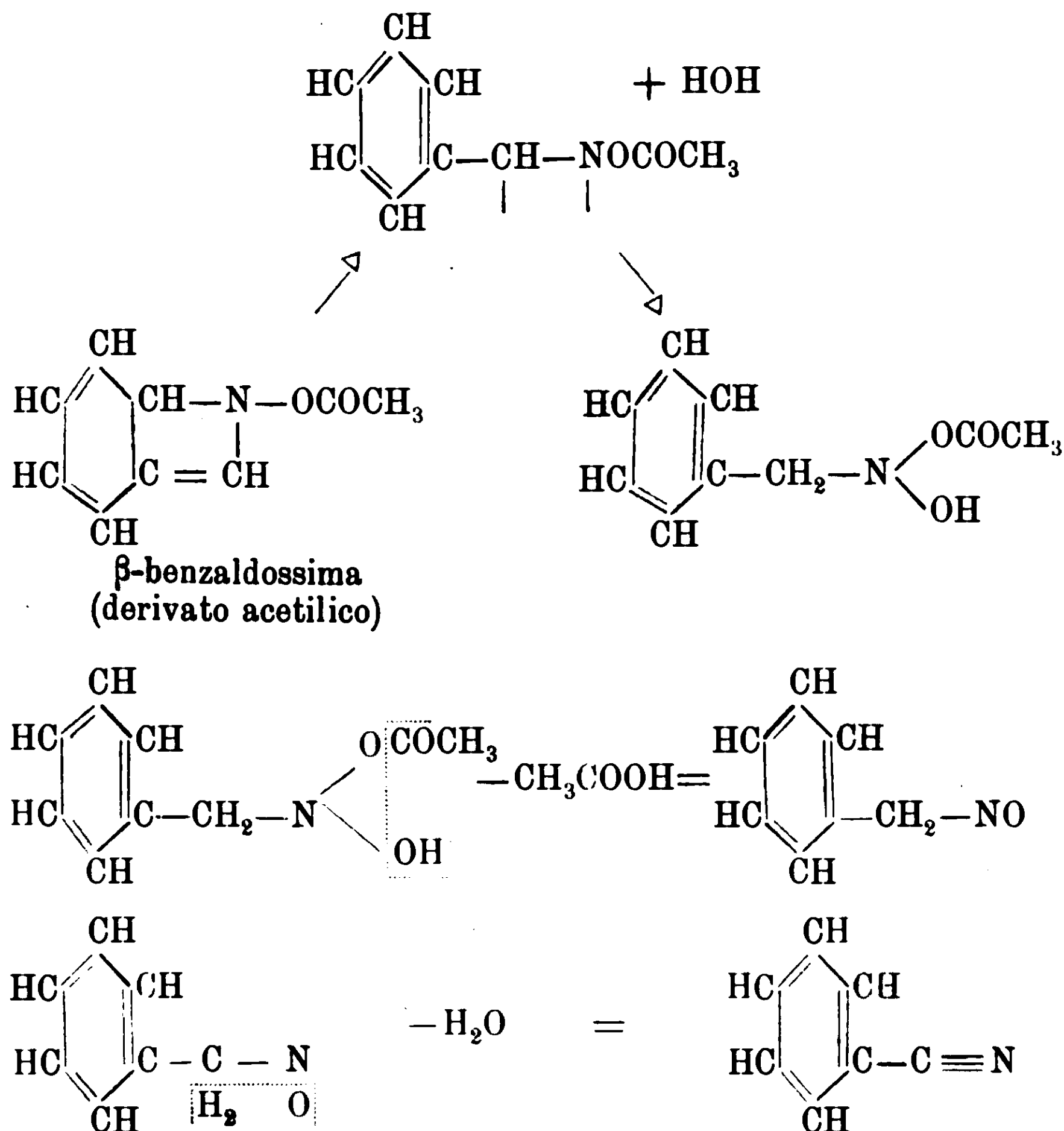
CH
HC⁄⁄ \CH
HC| ||C—CH$_2$—N$<^{OCOCH_3}_{OH}$
CH

CH
HC⁄⁄ \CH
HC| ||C—CH$_2$—N$<^{O|COCH_3}_{|OH}$ —CH$_3$COOH=
CH

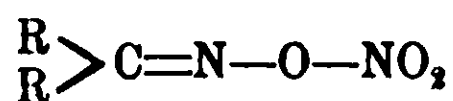
CH
HC⁄⁄ \CH
HC| ||—CH$_2$—NO
CH

CH
HC⁄⁄ \CH
HC| ||C – C — N
CH |H$_2$ O|

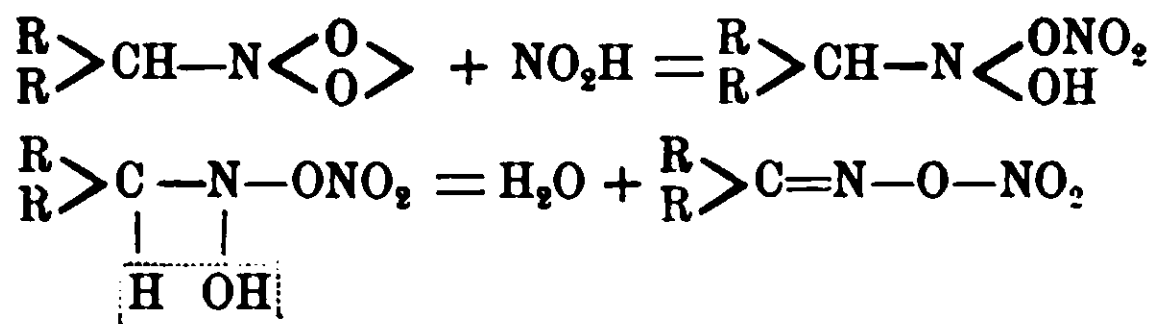
—H$_2$O =

CH
HC⁄⁄ \CH
HC| ||C—C ≡ N
CH

Il composto intermedio ipotetico $C_6H_5CH_2NO$ appartiene a quella classe di corpi cui V. Meyer ha dato il nome di *veri nitrosoderivati*, per distinguerli dai corpi contenenti il gruppo nitroso unito all'azoto; le ricerche di questo chimico hanno provato che i veri nitrosoderivati sono corpi tanto instabili, che tutti i tentativi fatti finora per isolarli sono andati a vuoto (1). L' interpretazione data

(1) V. Meyer ammette che gli stessi pseudonitroli, che finora furono considerati come veri nitrosocomposti, siano costituiti secondo la formola

$$^{R}_{R}>C{=}N{-}O{-}NO_2$$

e che la loro formazione dai nitrocomposti secondari avvenga in due fasi:

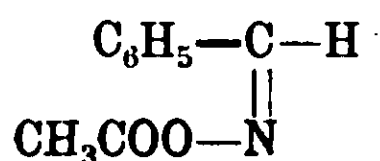
$$^{R}_{R}>CH{-}N<^{O}_{O}> + NO_2H = ^{R}_{R}>CH{-}N<^{ONO_2}_{OH}$$

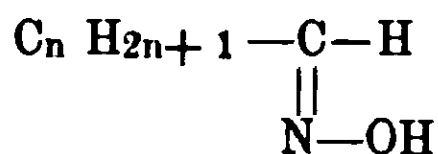
$$^{R}_{R}>\underset{|H}{C}{-}\underset{OH|}{N}{-}ONO_2 = H_2O + ^{R}_{R}>C{=}N{-}O{-}NO_2$$

spiega contemporaneamente perchè i derivati acetilici delle α-ossime non danno nitrili per l'azione dei carbonati.

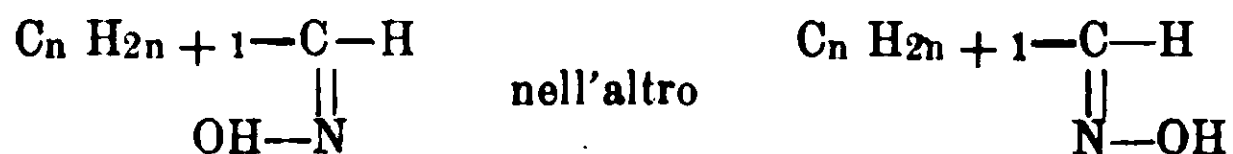
Dal punto di vista delle teorie di struttura anche le α-ossime possono decomporsi direttamente in acqua e nitrile, e ciò avviene in numerosi casi. Lach ha ottenuto nitrili trattando diverse α-ossime aromatiche con cloruro di acetile; anch'io ho osservato formazione di benzonitrile riscaldando α-benzaldossima con un disidradante, ed in occasione di alcune ricerche (1) sull'azione della fenilidrazina sulle aldossime isomere e sui loro eteri il Dott. Corselli ed io abbiamo osservato che in condizioni speciali a temperatura ordinaria il derivato benzoilico dell' α-benzaldossima si decompone quantitativamente in acido benzoico e nitrile (2). Questi

(1) Queste ricerche saranno pubblicate dopo le vacanze accademiche.

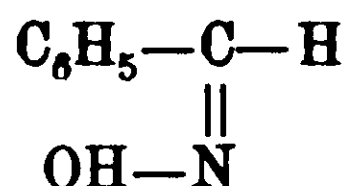
(2) Hantzsch ammette (Berichte XXVI, 37) che nell' azione del cloruro di acetile sulle α-ossime il nitrile non si formi direttamente da queste, ma dalle β-ossime che si ingenerano nella reazione, mentre in un'altra nota (Ber. XXIV, 19) asserisce che le β-ossime libere non danno direttamento nitrili, ma sono per sè stabili o si trosformano in α-derivati, secondo le condizioni dell' esperienza. La possibilità che nell'azione del cloruro di acetile sulle α-ossime il nitrile si formi dal derivato acetilico delle β-ossime è esclusa, perchè le esperienze dello stesso Hantzsch provano che questi derivati, per l' azione del cloruro di acetile e dell' acido cloridrico, non danno nitrili, ma si trasformano in α-derivati. D' altra parte, secondo l'ipotesi stereochimica, l' α-acetilbenzaldossima non potrebbe trasformarsi direttamente in nitrile, perchè avrebbe la configurazione

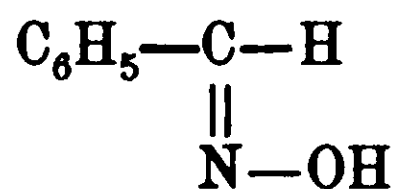
$$\begin{array}{r} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CH_3COO-N \end{array}$$

e perciò in base a detta ipotesi il fenomeno in questione è assolutamente inesplicabile. Dalla proprietà delle aldossime alifatiche di fornire nitrili non si può dedurre la configurazione

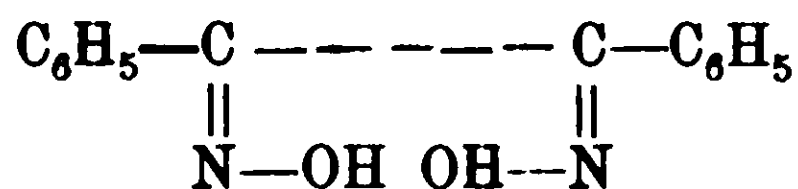
$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1}-C-H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad N-OH \end{array}$$

perchè, secondo l'ipotesi stereochimica, è possibile la trasformazione di un composto

$$\begin{array}{r} C_nH_{2n+1}-C-H \\ \| \\ OH-N \end{array} \quad \text{nell'altro} \quad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1}-C-H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad N-OH \end{array}$$

per l'azione del cloruro di acetile.

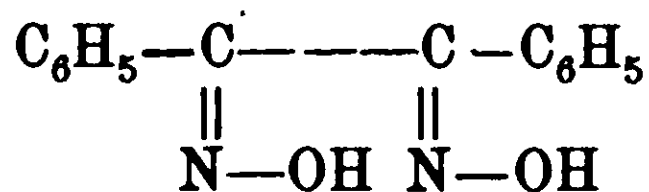
fatti parlano contro la interpretazione stereochimica dell' isomeria delle ossime, dappoichè un corpo avente la configurazione

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}H \\ \qquad\;\; \| \\ \quad OH{-}N \end{array}$$

non potrebbe decomporsi direttamente in acqua e nitrile, ma dovrebbe dapprima trasformarsi, per l'azione del calore, nell'isomero avente la configurazione

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}H \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; N{-}OH \end{array}$$

nello stesso modo come l' α- e la β-benzildiossima dovrebbero, per formare l'anidride, trasformarsi dapprima nella γ-ossima, cui è stata assegnata la configurazione seguente :

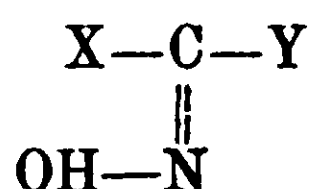
$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C \;{-}{-}{-}{-}{-}{-}\; C{-}C_6H_5 \\ \qquad\;\; \| \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\; N{-}OH \;\; OH{-}N \end{array}$$

In questo come in molti altri casi l'ipotesi stereochimica è dunque in contraddizione coi fatti, dappoichè si sa che le β-aldossime si trasformano tutte per l' azione del calore in α-derivati, e che tanto la γ-benzildiossima, la meno stabile, quanto l' α-diossima si trasformano per riscaldamento nell'isomero β più stabile.

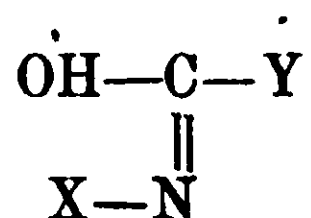
In accordo con queste proprietà delle ossime io ammetto invece che la sola β-benzildiossima, cui spetta la struttura normale

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}{-}{-}{-}C{-}C_6H_5 \\ \qquad\;\; \| \qquad\;\;\, \| \\ \qquad\; N{-}OH \; N{-}OH \end{array}$$

fornisca direttamente l' anidride ; mentre la formazione di questa dagli altri due isomeri avviene dopo la loro trasformazione nell'isomero più stabile.

L' altra obbiezione del Prof. Hantzsch riguarda la trasposizione di Beckmann delle chetossime isomere, trasposizione che, secondo lui , non si può spiegare con le formole di struttura. Osservo

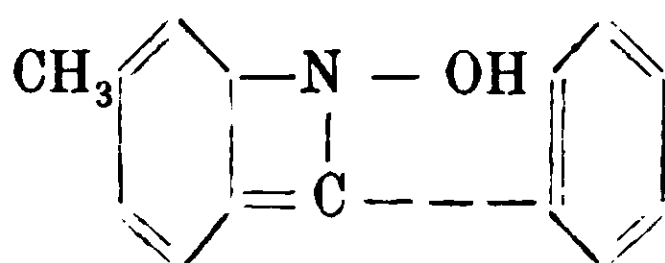
anzitutto che la reazione di Beckmann è ancora poco studiata, e fu appunto per questa ragione che mi astenni dal discuterla nella prima pubblicazione. Il Prof. Hantzsch suppone che in questa reazione avvenga uno scambio di posto fra i radicali, uniti al carbonio e l' ossidrile legato all' azoto (ipotesi che non chiarisce menomamente l' andamento della reazione come egli stesso riconosce) e che lo scambio abbia luogo fra l' ossidrile ed il radicale, che gli sta più vicino. Così nell'ossima avente la configurazione

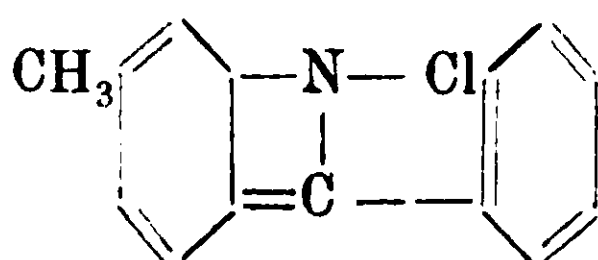
```
    X—C—Y
      ‖
   OH—N
```

l' ossidrile cede il suo posto al radicale X formandosi un' ammide sostituita nella forma tautomera

```
   OH—C—Y
      ‖
    X—N
```

Questa ipotesi, su cui il Prof. Hantzsch si basa per determinare la cosidetta configurazione delle chetossime, è però priva di fondamento sperimentale e teorico. Anzitutto non è provato che nella reazione avvenga semplicemente uno scambio di posto fra l' ossidrile ed il radicale aromatico , e dato anche che si verificasse, non si comprende per quale ragione non potrebbe avvenire fra l' ossidrile ed il radicale più lontano, rappresentato nel caso nostro con Y. Per escludere una tale possibilità il Prof. Hantzsch non può basarsi sulla interpretazione stereochimica della formazione delle anidridi dagli acidi bibasici non saturi , perchè fra questa reazione e quella di Beckmann non esiste in realtà nessuna analogia. Infatti nella prima gli elementi dell' acqua abbandonano la molecola combinandosi fra di loro, ed ammesse le formole stereochimiche devono necessariamente trovarsi vicini, cioè in posizione plansimmetrica ; nella seconda tale necessità non esiste, trattandosi di un semplice scambio di posto fra due gruppi. Perciò la trasposizione di Beckmann, interpretata stereochimicamente, non solo non viene chiarita, ma non può neppure servire di base per determinare la costituzione delle chetossime isomere.

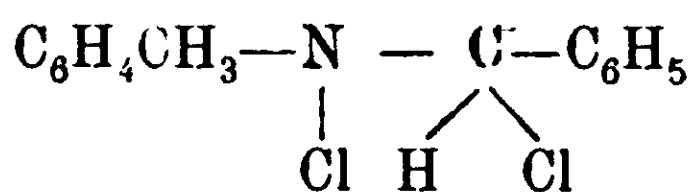
La formazione delle anilidi nella reazione di Beckmann prova

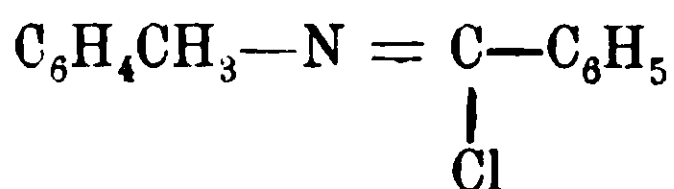
che in ogni caso avviene rottura del legame fra carbonio e carbonio; e siccome i doppi legami sono ordinariamente meno resistenti, si può ammettere che nell'azione del pentacloruro di fosforo sopra un'ossima così costituita

$$CH_3C_6H_3{<}\begin{matrix} N - OH \\ | \\ C \end{matrix}{>}C_6H_4$$

avvenga, dopo la formazione del cloruro

$$CH_3C_6H_3{<}\begin{matrix} N - Cl \\ | \\ C \end{matrix}{>}C_6H_4$$

rottura del doppio legame fra il carbonio del nucleo e quello della catena laterale non che rottura del legame semplice fra l' altro atomo di carbonio del nucleo e l'atomo dell'azoto; si può ammettere in una parola distruzione completa del nucleo laterale, che, per le ragioni già esposte (1) deve essere considerato come poco stabile. Che nella reazione di Beckmann si effettui in realtà la distruzione di un nucleo, anche molto resistente qual' è quello a 6 atomi di carbonio, lo prova la trasformazione dell'ossima del fenantrenchinone in difenimmide osservata dal Wegerhoff.

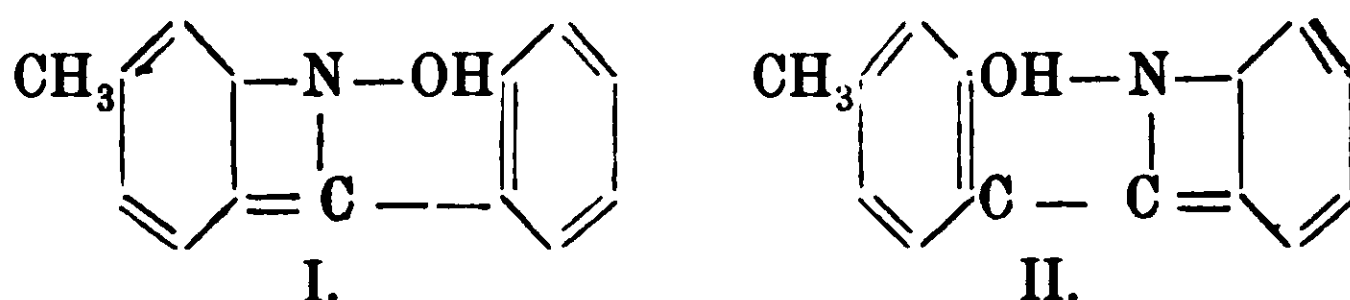
Il nucleo benzolico, messo in libertà e trasformatosi in quello normale, va a saturare la valenza nascente dell' azoto, mentre le due valenze del carbonio laterale, rimaste libere, sono saturate dagli elementi dell' acido cloridrico, che si svolge nella reazione. Si avrà così il corpo ipotetico intermedio

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3-N & - & C-C_6H_5 \\ | & & / \quad \backslash \\ Cl & & H \quad Cl \end{matrix}$$

dal quale, per successivo sdoppiamento di HCl, si giunge al cloruro immidico

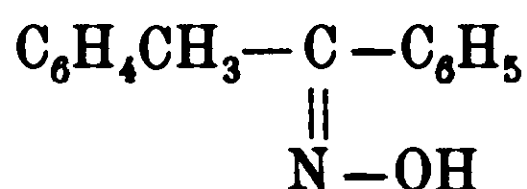
$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3-N = C-C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad Cl \end{matrix}$$

(1) Gazz. chim. XXI, 130, 131.

e da questo per l'azione dell'acqua all'ammide corrispondente (1).

Ammessa questa interpretazione si può dedurre la struttura di una chetossima dai prodotti della reazione di Beckmann. Così una delle tre ossime del p-tolilfenilchetone possibili secondo la mia ipotesi, fornisce pell' azione del pentacluroro di fosforo la p-toluide dell'acido benzoico $C_6H_5CO . NH . C_6H_4CH_3$; questa ossima è poco stabile e si trasforma facilmente nell' isomero ; la sua struttura non è perciò la normale, essa contiene un nucleo laterale e può essere costituita secondo una delle due formolo seguenti :

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & \text{—N—OH} & \\ & | & \\ & \text{=C ———} & \\ & \text{I.} & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & \text{OH—N—} & \\ & \quad | & \\ & \text{C — C=} & \\ & \text{II.} & \end{array}$$

La formazione della p-toluide dell' acido benzoico prova però che all'ossima spetta la formola I.

L'altro isomero conosciuto fornisce nella reazione di Beckmann l' anilide dell' acido p-toluico ; ma non gli si può attribuire la formola II , perchè la stabilità del composto, in base a quanto fu esposto nella precedente memoria, prova che esso possiede la struttura normale espressa dalla formola

$$\begin{array}{c} C_6H_4CH_3\text{—}C\text{—}C_6H_5 \\ \| \\ N\text{—}OH \end{array}$$

Per spiegare la formazione dell' anilide $C_6H_5NH\text{—}CO\text{—}C_6H_4CH_3$ si può ammettere che per l' azione dell' acido cloridrico avvenga dapprima la trasformazione nel terzo isomero, previsto dalla teoria e costituito secondo la formola II; indi per l'azione del pentacloruro si ha formazione di anilide.

Se in avvenire si scoprirà , come è probabile , la terza ossima del p-tolilfenilchetone , prevista dalla teoria , si potrà controllare direttamente con l'esperienza l'interpretazione suesposta; dappoichè la terza ossima, per cui rimane la formola II, dovrebbe comportarsi

(1) Beckmann ha provato che nella sua reazione si forma realmente il cloruro immidico.

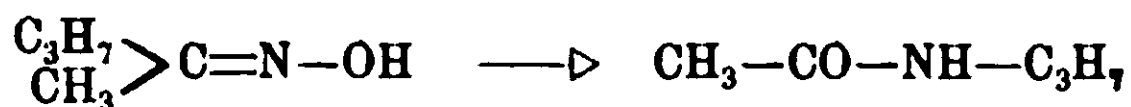
nella reazione di Beckmann come l'ossima più stabile a struttura normale (1).

L' affermazione che i benzofenoni sostituiti asimmetrici non possano fornire che due ossime isomere è prematura, le ricerche su tali corpi essendo ancora poco numerose, ed il numero dei chetoni studiati assai limitato; inoltre manca ancora un metodo sicuro per determinare nei benzofenoni bisostituiti la posizione dei sostituneti e per riconoscere se il composto in esame sia simmetrico od asimmetrico.

La mancanza di ossime isomere di chetoni aromatici simmetrici non prova nulla pel momento, perchè le ricerche iniziate su tali corpi non sono ancora terminate, e l' insuccesso dei trattamenti fatti finora sul benzofenone, unico chetone indubbiamente simmetrico studiato, non può certo abbattere un' ipotesi confermata dai risultati positivi di numerose esperienze. Del resto bisogna tener presente che ancora non si è in possesso di metodi generali di preparazione delle isoossime: per ottenerle è necessario talvolta servirsi di metodi affatto speciali, come han provato le recenti e belle ricerche del Prof. Behrend sulla sintesi delle ossime dell' aldeide p-nitrobenzoica.

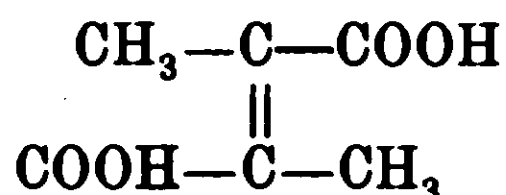
In ogni caso, se non si vuole ammettere la mia ipotesi pel fatto che non furono scoperti tutti i casi d' isomeria, che essa prevede, per la stessa ragione si devono abbandonare anche le ipotesi stereochimiche, compresa quella di Hantzsch e Werner, essendo assolutamonte falsa l' affermazione del Prof. Hantzsch che il numero degli isomeri conosciuti corrisponda a quello previsto dalla loro

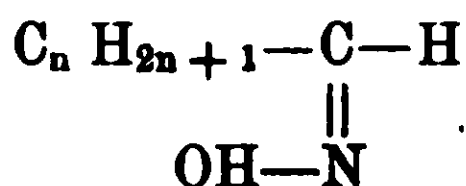
(1) Sul comportamento delle ossime di chetoni alifatici saturi non è stato ancora fatto uno studio sistematico; sembra però che anche in queste chetossime avvenga la solita trasformazione. Beckmann ha infatti trovato che la metil-n-propilchetossima si trasforma nel senso indicato dallo schema

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix} > C{=}N-OH \longrightarrow CH_3-CO-NH-C_3H_7$$

Ciò prova che per l'azione del pentacloruro può effettuarsi anche rottura del legame semplice fra carbonio e carbonio. Il fatto che nelle ossime di chetoni contenenti un radicale aromatico ed un radicale grasso, come l' acetofenone, si verifica sempre lo spostamento del radicale aromatico (di quello cioè che può dar luogo alla formazione del nucleo laterale) conferma quanto fu precedentemente affermato relativamente alla resistenza del doppio legame.

ipotesi. Infatti, mentre le isomerie in questione si riscontrano esclusivamente nel gruppo delle ossime, detta ipotesi le prevede anche per gli azo- ed azossicomposti, per i derivati dell'ammoniaca, per composti del tipo dell'idrazina ecc.; ed è noto che tutti i tentativi fatti dagli stessi collaboratori di Hantzsch per ottenere gli isomeri previsti, non appartenenti al gruppo delle ossime, andarono completamente a vuoto. Secondo l' ipotesi stereochimica dovrebbero inoltre esistere ossime isomere delle aldeidi e degli acetoni saturi, mentre queste ossime esistono in una sola modificazione conformemente a quanto prevede la mia ipotesi.

Il Prof. Hantzsch ha tentato di spiegare questa contraddizione, ammettendo che il metile ed in generale tutti i radicali alcoolici $C_n H_{2n+1}$ esercitino un' azione repulsiva sull' ossidrile del gruppo $= NOH$, basandosi sul fatto che il derivato dimetilico dell' acido fumarico, cui spetterebbe la configurazione

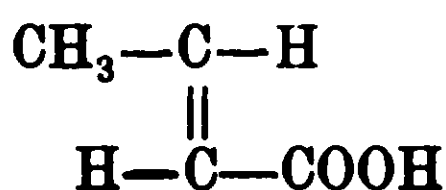
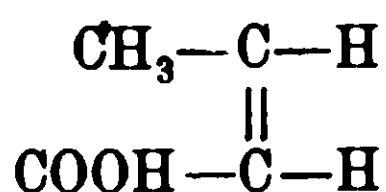
$$\begin{array}{c} CH_3—C—COOH \\ \| \\ COOH—C—CH_3 \end{array}$$

non si potè finora ottenere. La stessa azione repulsiva del metile sull'ossidrile, cui è dovuta la non esistenza dell' acido dimetilfumarico, è anche, secondo Hantzsch, la causa per cui non si conoscono le ossime dalla configurazione

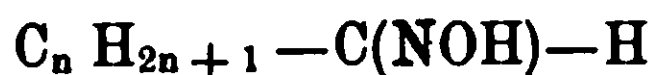
$$\begin{array}{c} C_n H_{2n+1}—C—H \\ \| \\ OH—N \end{array}$$

Ma se il metile esercita un'azione repulsiva sull'ossidrile, come si spiega l'esistenza di un acido monometilfumarico (acido mesaconico) e dell'acido crotonico, in cui il metile ed il carbossile si trovano, secondo l'ipotesi stereochimica, in posizione plansimmetrica ?

Su tale questione esiste del resto un disaccordo completo fra le vedute degli stessi fautori della stereochimica; infatti per spiegare la trasformazione dell' acido isocrotonico in crotonico per l'azione del calore J. Wislicenus ricorre ad un' ipotesi del tutto opposta a quella del Prof. Hantzsch , ammette, cioè, che la trasformazione del composto

$$\begin{array}{c} CH_3—C—H \\ \| \\ H—C—COOH \end{array}$$

nell' altro

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ COOH-C-H \end{array}$$

sia causata *dalla maggiore affinità del metile pel carbossile*; secondo Wislicenus sono dunque più stabili (più favorite) le configurazioni in cui il carbossile è in corrispondenza col metile (1).

Anche ammettendo l' influenza del metile e dei radicali alcoolici in generale, si spiegherebbe solamente perchè le aldossime dalla formola

$$C_n H_{2n+1}-C(NOH)-H$$

esistono in una sola modificazione, ma non si dà ragione della mancanza di isomeri nel gruppo delle chetossime miste $C_n H_{2n+1}-C(NOH)C_{n'}H_{2n'+1}$, che dovrebbero dar luogo ad isomerie, anche se il radicale alcoolico esercitasse la sua pretesa azione repulsiva Secondo l'ipotesi strutturistica le aldossime e chetossime costituite giusta le formole generali precedenti esistono in una sola modificazione, perchè, non contenendo che un solo doppio legame, non possono subire la trasposizione molecolare delle ossime aromatiche.

Il Prof. Hantzsch chiude la sua critica asserendo che la mia ipotesi non può spiegare l'esistenza di due eteri ossimmidossuccinici e di due diossime dell' acido succinico, perchè queste sostanze *non contengono il nucleo benzolico.* Questa argomentazione mi ha sorpreso non poco. Per spiegare l' isomeria delle ossime io non mi sono basato sulla presenza del nucleo benzolico, ma su quella *di doppi legami;* infatti nella mia memoria (pag. 20) (1) osservai che le ossime dei composti carbonilici non saturi della serie grassa possono dar luogo ad isomerie; così dell' aldeide cro-

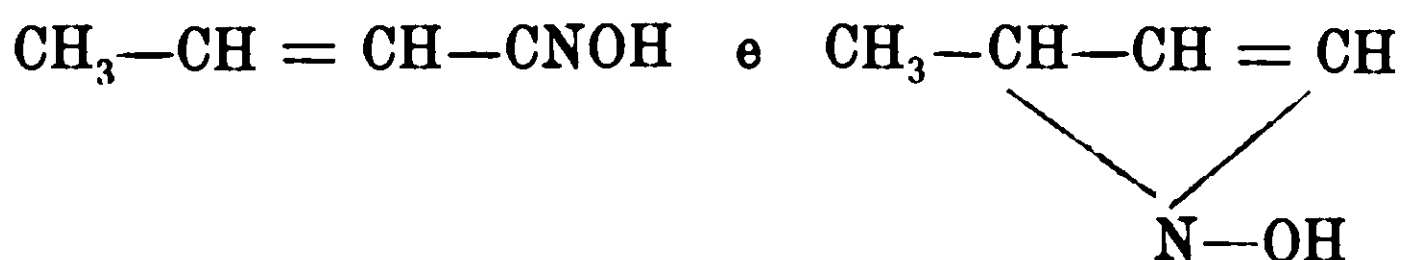
(1) J. Wislicenus. Ueber die räumliche Anorduung der Atome in organischen Molekulen etc. Zweiter Abdruck. S. 55-56.

(2) Gazz. chim. XXI, 128.

tonica sono possibili due ossime isomere la cui struttura corrisponderebbe alle formole seguenti:

$$CH_3—CH = CH—CNOH \quad e \quad CH_3—CH—CH = CH$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\diagdown\ \diagup$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N—OH$$

La memoria citata contiene inoltre la prova che fin da molto io avevo intraveduto l'influenza del doppio legame *fra carbonio e ossigeno* sull' esistenza degli isomeri; e feci rilevare allora che applicando la mia ipotesi agli acidi fumarico, maleico ecc. era possibile interpretarne l' isomeria senza ricorrere alla chimica nello spazio.

Ogni sostanza organica in cui è contenuta la catena

$$X = C—C = X$$

può secondo la nuova ipotesi trasformarsi in un isomero, qualunque sia l'elemento polivalente che saturi i due doppi legami.

Questa catena è contenuta tanto nella monossima quanto nella diossima dell' acido succinico, e perciò l' isomeria di questi corpi può spiegarsi con formole di struttura.

Non entro per ora nella discussione di queste formole, perchè il Prof. Piutti mi ha gentilmente comunicato che pubblicherà quanto prima nuove ricerche sull'argomento. La spiegazione delle isomerie in questione riescirà inoltre più chiara dopo che avrò trattato delle applicazioni della mia ipotesi all'isomeria degli acidi non saturi.

Per ora è sufficiente aver fatto rilevare che la mia ipotesi non si basa sull'esistenza del nucleo benzolico, ma su quella di doppi legami.

Palermo. Laboratorio di Chimica della R. Università.

Sulla nitrificazione dell'azoto organico; nota di T. LEONE ed O. MAGNANIMI.

(*Giunta il 9 giugno 1891*) .

È noto per i lavori di Warrington (1), Frankland (2), Schloesing e Muntz (3), Leone (4), ecc. che i prodotti ammoniacali esistenti normalmente nelle acque e nel terreno provengono dalle fermentazioni delle sostanze organiche azotate e che i nitrati, che alla loro volta si formano, sono gli ultimi prodotti della ossidazione, determinata da processi biologici, delle sostanze ammoniacali.

L'andamento dei due fenomeni: trasformazione dell'azoto organico in prodotti ammoniacali ed ossidazione di questi ultimi in acido nitrico si può seguire molto facilmente nelle acque anzichè nel terreno. Ed invero oltre che la determinazione sia qualitativa che quantitativa dell'ammoniaca, dell'acido nitroso e dell'acido nitrico riesce molto più semplice nelle analisi delle acque che in quelle delle terre, la trasformazione che subisce l'azoto organico nella terra, dipendendo anche dalla maggiore o minore porosità ed umidità di quest'ultima, procede molto meno regolare ed uniforme di quella che l'azoto subisce in seno alle acque, le quali non vanno soggette a variazioni di porosità o di umidità e che inoltre presentano il vantaggio di offrire, quando che si voglia, con la semplice agitazione, una massa omogenea.

Abbiamo pertanto instituito con le acque delle ricerche tendenti a stabilire la relazione esistente tra la quantità di azoto originario delle sostanze proteiche fermentative e quella dell'azoto dell'acido nitrico, ultimo prodotto della ossidazione.

A tale scopo abbiamo dapprima determinato l'azoto organico contenuto nella sostanza organica azotata che mettevamo a fermentare nell'acqua ed in seguito, dopo completate le trasforma-

(1) Journal of the Chemical Society 1884, p. 637.
(2) Id. 1888, Zeitschrift für Hygiene 6, p. 373.
(3) Comptes Rendus 1879, p. 301-891-1074.
(4) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1887, p. 37; 1889, p. 171.

zioni, abbiamo determinato l'azoto dell'acido nitrico formatosi.

Dobbiamo avvertire :

1° Che le ricerche erano condotte con acque le quali originariamente non contenevano altro azoto (nè organico, nè ammoniacale, nè nitroso o nitrico) se non quello della sostanza organica da noi aggiunta in esse al principio delle esperienze.

2° Che abbiamo fatto solo assegnamento su quelle esperienze nelle quali per le opportune condizioni ottenevasi una completa trasformazione dell'azoto organico in ammoniaca ed una completa nitrificazione di quest'ultima. Dobbiamo ciò principalmente avvertire in seguito al fatto da noi osservato che in alcune condizioni, come per una considerevole quantità di sostanza organica da noi versata nell'acqua al principio dell'esperienza la nitrificazione che a suo tempo si stabiliva, veniva ad arrestarsi ad un certo punto quantunque rimanessero ancora prodotti ammoniacali trasformabili.

Come sostanza che avesse contenuto dell' azoto organico facilmente e completamente attaccabile dai fermenti ci siamo avvalsi della gelatina nutritiva. Di questa abbiamo determinato l' azoto organico col metodo di Kjeldahl.

In un pallone della capacità di circa 150 centim. cubici facevamo bollire per 3-4 ore tre centim. cubici di gelatina con 10 centim. cubici di acido solforico puro concentrato; si accelerava in ultimo la ossidazione sino a completo scoloramento del liquido aggiungendo alcuni cristallini bene asciutti di permanganato potassico. Reso indi il liquido fortemente alcalino per mezzo di una soluzione di potassa si distillava, con l'aiuto di un refrigerante, raccogliendo il liquido ammoniacale in un apparecchio di Liebig contenente 25 centim. cubici di una soluzione d'acido solforico seminormale. Nel distillato quindi si titolava l' eccesso di acido solforico per mezzo di una soluzione alcalina un quarto normale.

Per evitare, durante la distillazione, la spuma ed i sussulti si mettevano nel palloncino distillatorio dei pezzettini di zinco e della polvere di talco.

Abbiamo così determinato l'azoto dei due campioni di gelatina.

L'un campione (N. 1) forniva, per ogni 3 centim. cubici di gelatina, una quantità di ammoniaca equivalente a 11,9 centim. cubici di liquido un quarto normale, corrispondente cioè a gr. 0,0416 di azoto.

L' altro campione (N. 2) forniva una quantità di ammoniaca equivalente a 20,1 centim. cubici di liquido un quarto normale, corrispondente cioè a gr. 0,0703 di azoto.

Conosciuta la quantità di azoto originario abbiamo preparato dei recipienti contenenti da due a tre litri d'acqua (esente di sostanze organiche ammoniacali, acido nitroso o nitrico); in alcuni versammo 3 centim. cubici della gelatina N. 1, in altri 3 centim. cubici della gelatina N. 2 e lasciammo il tutto in una stufa alla temperatura di circa 32^0.

Dopo circa 45 giorni qualunque trasformazione era compiuta. Nelle acque era sparita l'ammoniaca e l'acido nitroso, e di prodotti azotati non rimaneva che il solo acido nitrico.

Per conoscere la quantità dell' azoto finale già trasformato in acido nitrico avvalendoci del metodo Schulze-Tiemann abbiamo allora determinato l' acido nitrico esistente nei vari campioni di acqua.

Abbiamo trovato in media.

gr. 0,1302 di acido nitrico (Az_2O_5) nei campioni addizionati della gelatina N. 1;

gr. 0,2244 di acido nitrico (Az_2O_5) nei campioni addizionati della gelatina N. 2.

L'azoto nitrico finale è quindi di :

gr. 0,0337 per la gelatina N. 1;

gr. 0,0581 „ „ N. 2.

Queste cifre sono inferiori rispettivamente a quelle rappresentanti l'azoto organico originario determinato col metodo di Kjeldahl. Nel 1° caso ha avuto luogo una perdita del 18,99 $^0/_0$, nel 2° caso del 17,38 $^0/_0$ di azoto. Pertanto solo circa i $^4/_5$ dell'azoto organico originario , pur avvenendo le trasformazioni in modo regolare e completo , si sono trasformati e si rinvengono sotto forma di acido nitrico, ultimo prodotto della ossidazione. L' azoto che non si rinviene sotto questa forma si sarà reso allo stato libero durante le fermentazioni ovvero è rimasto allo stato di azoto organico non ulteriormente trasformabile ? È quanto noi ci proponiamo definire con ulteriori ricerche.

Del solfuro aurico Au^2S^3.

Sue proprietà, suo comportamento coi principali reagenti;

di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(*Giunta il 23 giugno 1891*).

In una precedente nota (1) si descrisse il metodo con cui giungemmo a preparare il solfuro aurico Au^2S^3; riferiamo quì di alcune sue proprietà e del modo di comportarsi coi principali reagenti.

Il solfuro aurico si presenta sotto forma di una polvere nera amorfa, di aspetto grafitico. Il suo peso specifico, determinato col metodo della boccetta in alcole quasi assoluto è 8,754 per l'acqua distillata $0^0 = 1$.

Alla temperatura di 197-200^0 si scompone direttamente in oro e solfo che si sublima.

Gli acidi nitrico e cloridrico di media concentrazione e l' acido cloridrico fumante non vi hanno nessuna azione nemmeno a caldo. L' acido nitrico concentrato (39^0 Baumè) vi agisce energicamente anche a freddo ossidandone lo solfo ad acido solforico e lasciando indietro oro metallico. L'acqua regia lo scompone con tutta facilità.

Gli idrati sodico e potassico di media concentrazione (15 : 100) a freddo non vi esercitano quasi nessuna azione, a caldo vi agiscono scomponendolo, il liquido si tinge in giallo, si forma solfuro ed iposolfito alcalino e resta indietro l'oro allo stato libero.

L' idrato ammonico non vi agisce nemmeno a caldo, solo dopo prolungato contatto si avvertono i fenomeni già notati per l'azione dell'acqua sul solfuro aurico appena preparato; formazione cioè di acido solforico e solfo libero, leggiero sviluppo di acido solfidrico nel mentre si deposita alquanto oro metallico.

Col cianuro potassico il solfuro aurico si comporta in modo affatto speciale. Mentre gli altri due solfuri dell'oro, l'auroso Au^2S e l' auroso-aurico Au^4S^4, vi si disciolgono con tutta facilità per riprecipitare poi inalterati per l'aggiunta di un acido, come ebbero ad osservare Krüss e Hoffmann (2), il solfuro aurico Au^2S^3 vi si discioglie pure, e facilmente, in un liquido giallognolo che ben presto, specialmente a caldo, diviene incoloro, ma per azione di

(1) V. Gazz. Chim. Ital. 1890 XX, pag. 601.

(2) Berl. Ber. 1887, 2369: b; 2704 b.

acidi sulla soluzione così ottenuta si ha un precipitato di aspetto variabile, formato, in uno con un composto solforato, anche da cianuro d'oro in varia proporzione. Se poi ad una soluzione discretamente concentrata di cianuro potassico (25 : 100) si aggiunge del solfuro aurico finchè se ne può disciogliere e si scalda alla ebollizione, allora, dal liquido limpido ed incoloro, si separa ben presto pel raffreddamento un abbondante precipitato bianco costituito da minuti cristallini pesanti e nel liquido si ha manifesta reazione di solfuri e solfocianuri.

Il precipitato così depositatosi presenta reazioni tali da doverlo ritenere formato da *cianuro auroso-potassico.*

Esso infatti è poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo invece nella bollente, dalla quale cristallizza inalterato per raffreddamento. I carbonati e idrati alcalini non vi hanno azione, solo lo disciolgono facilmente anche a freddo. Il solfuro idrico ed il solfidrato ammonico non vi agiscono in niun modo. L' acido cloridrico lo discioglie anche a freddo, però, lentamente alla temperatura ordinaria, prestamente a caldo, lo scompone : si precipita del cianuro auroso nel mentre che si svolge acido cianidrico.

L'acido nitrico vi esercita eguale azione, solo, come è ovvio, in luogo di acido idrocianico si sviluppano prodotti nitrosi.

Quest'azione speciale che il cianuro potassico esercita sul solfuro aurico e per la quale, come abbiam detto, si forma cianuro auroso-potassico, solfuro, e solfocianuro potassico, può venire espressa dall'equazione :

$$Au^2S^3 + 6KCN = 2AuKC^2N^2 + K^2S + 2KCNS \ ;$$

e ci pare che essa sia importante come quella che concorre ad affermare, se pur ve ne fosse d'uopo, la omogeneità del composto cui abbiamo assegnato la formula Au^2S^3. Infatti Krüss ed Hoffmann (1) studiando la combinazionè solforata dell'oro cui Berzelius assegnò la formula Au^2S^3, dimostrarono che essa non era che una mescolanza di solfuro auroso-aurico e solfo, appunto perchè trattata con cianuro potassico rimaneva indisciolto del solfo finamente diviso e quasi bianco, mentre passava in soluzione il solfuro auroso-aurico. Invece il solfuro aurico da noi studiato è totalmente solubile nel cianuro potassico, col quale reagisce come abbiamo detto.

Il solfidrato è polisolfuro ammonico agiscono sul solfuro aurico

(1) Loc. cit.

lentamente a freddo, prestamente a caldo togliendone lo solfo e lasciando indietro oro metallico, solo nel caso del polisolfuro passa in soluzione alquanto oro, probabilmente a causa d'iposolfito ammonico formatosi per alterazione del polisolfuro, come già facemmo osservare pel solfuro auroso-aurico da noi precedentemente studiato (1).

I solfuri e polisolfuri alcalini lo disciolgono difficilmente scomponendolo in parte, talchè si avverte sempre maggiore o minore deposizione di oro metallico.

I solfidrati alcalini disciolgono con tutta facilità anche a freddo il solfuro aurico in un liquido colorato in rosso bruno intenso, che ben presto a caldo diviene giallo aranciato e da ultimo giallo chiaro. Scaldando il liquido all' ebollizione però, si pone in libertà dell'oro metallico. Il solfidrato litico in soluzione diluita lo discioglie in un liquido intensamente bruno, limpido, che solo per prolungata ebollizione si scolora alquanto, ma nello stesso tempo s'iutorbida per oro e solfo resisi liberi.

Decomponendo con acido cloridrico una di tali soluzioni si ottiene un precipitato fioccoso, pesante, dapprima giallo-chiaro, che poi va man mano imbrunendo nel mentre che si svolge idrogeno solforato. Raccogliendo e lavando questo precipitato si avverte un continuo sviluppo di solfuro idrico, fino a che seccandolo a 70^0 in corrente d'azoto, non si ha più che una massa nera da cui il solfuro di carbonio non asporta che traccie minime di solfo e che all' analisi si rivela per solfuro aurico. L' instabilità dunque del composto che in tali condizioni si forma è grandissima, nè ci è stato possibile attenuarla anche operando a basse temperature, sicchè pur ammettendo che nelle anzidette condizioni si formi un solfidrato aurico, non ci è stato possibile ottenerlo isolato nella sua integrità.

Neil' intento di ottenere allo stato solido i solfoaurati alcalini di cui sopra abbiam fatto cenno, tentammo l'impiego dei solfidrati potassico, sodico, litico in soluzione variamente concentrata, quali solventi del solfuro aurico, sia evaporando tali soluzioni a blando calore, sia esponendole per più giorni nel vuoto su calce o potassa caustica, ma sempre abbiam dovuto constatare una decomposizione più o meno profonda del prodotto. Il residuo secco in ogni caso ottenuto era sempre costituito, in un col solfuro alcalino, da solfuro d'oro, oro e solfo in varia proporzione.

Abbiamo anche tentato di precipitare con alcole forte, dalle

(1) Gazz. chim. 1889 XIX, 545.

loro soluzioni acquose concentrate, i solfoaurati alcalini, ma il precipitato ottenuto era sempre facilmente alterabile, anche quando operavamo a basse temperature (a—10°) ; nel quale ultimo caso ottenevamo un precipitato giallo-chiaro, fioccoso, pesante, il quale ben presto sia per azione dell'aria, sia assumendo la temperatura ambiente , si decomponeva con tutta facilità dando una massa giallastra scura variamente colorata.

Per riconoscere appunto quali di queste due cause, azione dell'aria, cioè, o azione della temperatura , determinassero tali alterazioni, abbiamo ripetuto l' esperimento, operando però la separazione del precipitato, formatosi per azione di alcole freddo (a —10°) sopra soluzioni sature e fredde di solfoaurato sodico, a mezzo di filtro posto in ambiente pur esso raffreddato a—10° e in atmosfera di azoto, e continuando il lavamento, con alcole quasi assoluto e freddo, sempre in atmosfera d'azoto ed in ambiente costantemente raffreddato a – 10°. Abbiamo con ciò ottenuto sul filtro una massa cristallina bianca, e nel liquido alcalino filtrato non abbiamo riscontrato traccia d'oro, sebbene quantità non indifferenti di solfuro alcalino e solfo disciolto. Raccolta la massa cristallina, l' abbiamo prestamente asciugata comprimendola fra carta da filtro e introdottala in un tubo ad U a robinetti, vi abbiamo fatto passare una lenta corrente d' azoto secco, per lungo tempo, alla temperatura ordinaria allo scopo di asciugarla il più che fosse possibile. La massa così ottenuta era perfettamente bianca, solubilissima nell'acqua a freddo in un liquido perfettamente incoloro. Poco a poco però e quantunque la conservassimo all'oscuro e sempre in una atmosfera d'azoto, cominciò a cangiar di colore divenendo grigiastra. Dopo due giorni non si scioglieva più completamente in acqua, ma solo in piccola parte lasciando un residuo ancor più grigio che presto per esposizione all'aria diveniva bruno. Abbiamo analizzato: 1° il prodotto subito dopo la sua preparazione e cioè quando ancor completamente solubile in acqua; 2° il composto insolubile formatosi due giorni dopo; 3° il prodotto ancor solubile separato da quest'ultimo; ma i risultati analitici, che qui stimiamo inutile il riportare, non sono stati tali da permetterci di costruire una formola attendibile o che corrispondesse ad un solfosale qualsiasi.

Da tutto ciò siamo condotti a concludere che i solfosali che posson formarsi sciogliendo il solfuro aurico nelle soluzioni dei solfidrati alcalini sono instabilissimi , nè ci è stato possibile ottenerli allo stato solido dalle loro soluzioni acquose.

Pisa. Laboratorio di chimica generale della R. Università

Azione dell'acido iodidrico e fosforo rosso sopra l'idrato di picrotosside;

nota preliminare di A. OGLIALORO e O. FORTE.

(*Giunta il 29 giugno 1891*).

L'idrato di picrotosside impiegato nello studio di questa reazione fu preparato per azione della potassa sulla picrotossiua e purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente; esso fondeva a 246-247^0, ed all' analisi fornì dei risultati perfettamente concordanti con la formola $C_{15}H_{18}O_7$.

Grammi 25 del detto idrato di picrotosside furono mescolati con gr. 25 di fosforo rosso e gr. 150 di acido iodidrico (punto di ebollizione 126^0) in un pallone di grande capacità munito di refrigerante a riflusso , e si scaldò a bagno di sabbia. Poco dopo incominciato lo scaldamento si manifestò una viva effervescenza che, smorzata la fiamma, continuò ancora per qualche minuto producendo abbondantissima schiuma. Cessata questa prima fase della reazione fu continuato a scaldare all'ebollizione ancora per 10 ore. Dopo raffreddamento nel liquido , di color bruno , si osservava una massa amorfa resinosa dello stesso colore; fu aggiunto acqua, sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, la quale non fornì che qualche goccia di una sostanza oleosa incolora, e filtrato a caldo.

Si ebbero così un residuo bruno resinoso, costituito da fosforo rosso mescolato ad una sostanza molle giallo-bruna, che venne separata mediante l' alcool, ed un liquido che per raffreddamento lasciò cristallizzare poca quantità di una sostanza quasi bianca fusibile a 134^0.

Il liquido separato da questa sostanza fu liberato per distillazione dall' eccesso di acido iodidrico ed il residuo , trattato con acqua, lasciò precipitare una sostanza resinosa gialla, separata la quale, si constatò nel liquido la presenza di una gran quantità di acido fosforico.

L'operazione fu ripetuta partendo da 50 gr. d' idrato di picrotosside e le quantità volute di fosforo ed acido iodidrico e si ottennero gli stessi risultati; ma è più conveniente di non impiegare

più di gr. 25 d' idrato di picrotossido in ciascuna preparazione, perchè relativamente si ottiene una maggiore quantità della sostanza fusibile a 134°.

La sostanza fusibile a 134° sopra cennata fu raccolta e purificata per cristallizzazione dall' alcool acquoso. Si ottenne così in aghetti bianchissimi splendenti, che conservavano lo stesso punto di fusione; solubilissimi nell' alcool tanto a freddo che a caldo, quasi insolubili nell' acqua fredda, alquanto solubili nell' acqua calda. Manifesta al tornasole una reazione debolmente acida e si scioglie nelle soluzioni alcaline, da cui può essere riprecipitata mediante gli acidi.

Sottoposta all'analisi fornì i risultati seguenti:

I. gr. 0,2211 di sostanza, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,5587 di anidride carbonica e gr. 0,1420 di acqua;

II. gr. 0,2340 di sostanza fornirono gr. 0,5914 di anidride carbonica e gr. 0,1514 di acqua.

E calcolando per cento si ha:

	I.	II.
Carbonio	68,94	68,68
Idrogeno	7,13	7,16

Per un composto della formola $C_{15}H_{18}O_4$ si calcola per cento:

Carbonio	68,70
Idrogeno	6,87

Il suo *sale di argento*, ottenuto precipitando la soluzione neutra del sale ammonico con nitrato d'argento, è una polvere cristallina bianca poco alterabile alla luce, che analizzata diede:

I. gr. 0,2962 di sostanza calcinati lasciarono gr. 0,0853 di argento;

II. gr. 0,3035 di sale, bruciati con ossido di rame, fornirono gr. 0,5460 di CO_2 e gr. 0,1299 di H_2O.

Cosicchè per cento si ha:

Argento	28,80	—
Carbonio	—	49,06
Idrogeno	—	4,75

mentre per la formola $C_{15}H_{17}O_4Ag$ si richiede per cento:

Argento	29,26
Carbonio	48,78
Idrogeno	4,60

Non potrà sfuggire l' importanza di questo prodotto di riduzione, che potremmo chiamare *Acido picrotossinico*, perchè viene a confermare per l' idrato di picrotosside la formola $C_{15}H_{18}O_7$; ma non vogliamo per ora fare altre considerazioni, dovendo ritornare su tale argomento quando ci occuperemo di altri derivati.

Istituto chimico della R. Università di Napoli, maggio 1891.

Influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici;

di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 7 luglio 1891*).

Lo scorso anno in una Nota pubblicata in questa Gazzetta (1) ho dimostrato che la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido tartrico viene notevolmente aumentata dalla aggiunta di acido borico, ed in una misura la quale dipende dalla diluizione e dalla quantità dell' acido borico adoperato. Io feci allora vedere come questo comportamento si potesse spiegare ammettendo la formazione di una combinazione delle due sostanze, essa pure elettrolito, e la quale viene più o meno dissociata dall'acqua.

Le ulteriori ricerche, delle quali dò comunicazione in questa Memoria, riguardano l' influenza dell' acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di altri acidi organici. Come

(1) " Influenza dell' acido borico sulla conducibilità elettrica dello soluzioni acquose di acido tartrico, " t. XX, 1890.

si vedrà, la differenza di comportamento degli acidi che contengono ossidrili e di quelli che non ne contengono è molto netta; solo per gli ossiacidi e per tutti quelli studiati si osserva un aumento nelle conducibilità. Questo fatto non è, senza dubbio, privo di interesse; se realmente, come mi propongo di stabilire con ricerche più estese, esso è di sua natura generale, esso offre anche il *metodo* più comodo *per riconoscere la presenza di un ossidrile* in un acido organico.

La sensibilità che, in questo senso, gli ossiacidi organici presentano rispetto all'acido borico è veramente notevole; essa si manifesta anche in soluzioni molto diluite, e non si deve in questo paragonare a quella che presentano le altre sostanze contenenti ossidrili, dove l'aumento di conducibilità se, solamente per soluzioni concentrate, è notevole per alcune, quali per esempio la mannite e la dulcite, per la maggior parte, non esclusa la materia zuccherina, è molto piccolo.

Le misure della conducibilità elettrica delle soluzioni studiate vennero fatte col metodo del Kohlrausch, esattamente come è descritto dall'Ostwald, nello Zeitschrift f. phys. Chemie II, 561; il ponte aveva la lunghezza di un metro, la temperatura del termostato era di 25^0, e la capacità del recipiente di misura, cioè la costante k della formola $\mu_v = k\frac{v-a}{W-b}$, determinata col mezzo della soluzione $\frac{1}{50}$n di KCl, era espressa dal numero 136.

L'acido borico adoperato venne purificato pes successive cristallizzazioni dall'acqua. La conducibilità elettrica di una soluzione di esso contenente la $^1/_2$ grammimolecola per litro era espressa da $\lambda = 0.017$ (1).

I diversi acidi studiati vennero purificati ciascuno con metodi appropriati, fino ad ottenere per la costante di dissociazione valori sufficientemente vicini a quelli corrispondentemente dati dall'Ostwald (2).

(1) $\lambda = k\frac{a}{W-b}$.

(2) Zeitschrift f. phys. Chem. III.

La conducibilità dell'acqua adoperata, distillata sopra CaO e $HgCl_2$ è espressa da $\lambda = 0{,}0034$. Questo valore è stato, nel calcolo della conducibilità, non considerato.

Nelle seguenti pagine si trovano indicati per ciascun acido i volumi υ in litri in cui ne è contenuta la grammimolecola; le conducibilità elettriche molecolari μ_υ (1) rispettivamente trovate, e sotto 100m si trovano, moltiplicati per 10^2 i valori di $m = \frac{\mu_\upsilon}{\mu_\infty}$, cioè i quozienti delle conducibilità molecolari a differenti diluizioni, divise ciascuna per il limite di queste conducibilità per un volume molto grande. Sotto 100k si trovano poi, moltiplicati pure per 10^2, i valori della costante di dissociazione calcolati in base alla formula $k = \frac{m^2}{(\gamma - m)\upsilon}$. Per ciascun acido, accanto, ho indicato il valore di μ_∞, ed anche il valore di 100k trovato dall'Ostwald.

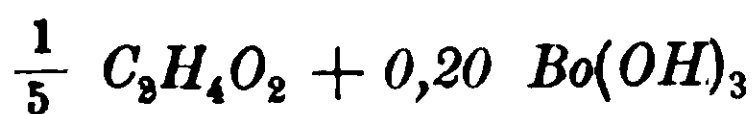
Le quantità dell'acido impiegato e di acido borico segnate, indicano sempre numeri di grammimolecole, e sotto V si trovano, in litri, i volumi di soluzione che li contengono. Sotto υ, sempre in litri, sono dati i volumi che contengono la grammimolecola dell'acido studiato, sotto μ_υ si trovano le conducibilità molecolari calcolate come se l'acido borico non vi fosse. I valori poi di 100m e 100k si trovano, egualmente, calcolati in funzione dei rispettivi valori di μ_υ.

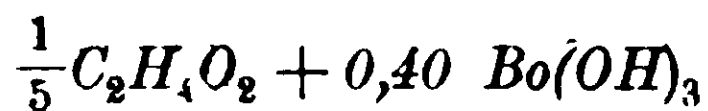
Acido acetico CH_3—COOH.

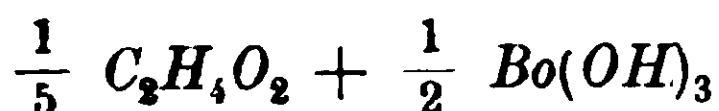
$\mu_\infty = 364$ 100k = 0,00180 (Ostwald).

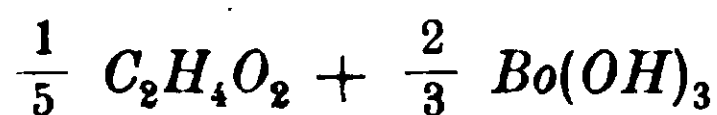
υ	μ_υ	100m	100k
5	3,43	0,942	0,00179
10	4,87	1,34	0,00181
20	6,88	1,89	0,00182
40	9,68	2,66	0,00182
80	13,6	3,74	0,00181

(1) Calcolate colla formola $\mu_\upsilon = k \frac{\upsilon - a}{W - b}$.

$\frac{1}{5}\ C_2H_4O_2 + 0{,}20\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	5	3,33	0,915	0,00169
2	10	4,81	1,82	0,00176
4	20	6,88	1,89	0,00182
8	40	9,66	2,65	0,00180
16	80	13,6	3,74	0,00181

$\frac{1}{5} C_2H_4O_2 + 0{,}40\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	5	3,23	0,887	0,00158
2	10	4,73	1,30	0,00171
4	20	6,83	1,88	0,00179
8	40	9,62	2,64	0,00179

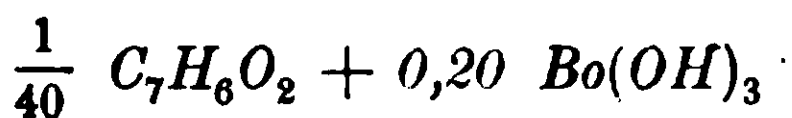
$\frac{1}{5}\ C_2H_4O_2 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	5	3,18	0,873	0,00154
2	10	4,68	1,28	0,00166
4	20	6,78	1,86	0,00176
8	40	9,55	2,62	0,00176
16	80	13,5	3,71	0,00179

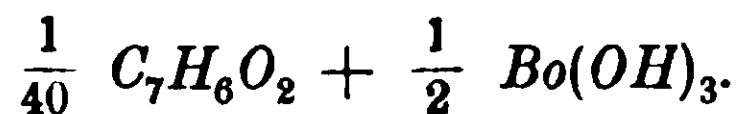
$\frac{1}{5}\ C_2H_4O_2 + \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	5	3,14	0,862	0,00150
2	10	4,68	1,28	0,00167
4	20	6,73	1,85	0,00173
8	40	9,55	2,62	0,00176
16	80	13,5	3,71	0,00179

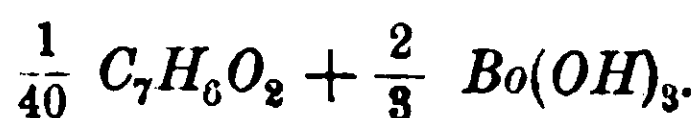
Acido benzoico $C_6H_5—COOH$.

$\mu\infty = 356$ 100k = 0,0060 (Ostwald)

υ	μυ	100m	100k
40	17,3	4,87	0,0062
80	24,5	6,91	0,00641
160	34,4	9,66	0,00645
320	47,7	13,3	0,00642

$\frac{1}{40}\ C_7H_6O_2 + 0{,}20\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	40	16,8	4,72	0,00585
2	80	24,2	6,80	0,00620
4	160	34,2	9,60	0,00636
8	320	42,5	13,3	0,00641

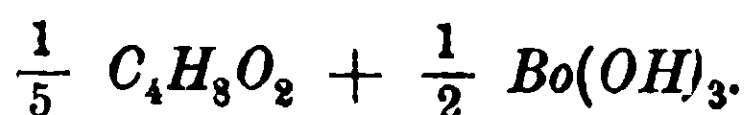
$\frac{1}{40}\ C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_3$.

V	υ	μυ	100m	100k
1	40	16,0	4,49	0,00529
2	80	23,6	6,63	0,00588
4	160	33,6	9,44	0,00614
8	320	47,2	13,2	0,00632

$$\frac{1}{40} C_7H_6O_2 + \frac{2}{8} Bo(OH)_3.$$

1	40	15,6	4,38	0,00502	4	160	33,6	9,44	0,00614
2	80	23,4	6,57	0,00578	8	320	47,2	13,3	0,00632

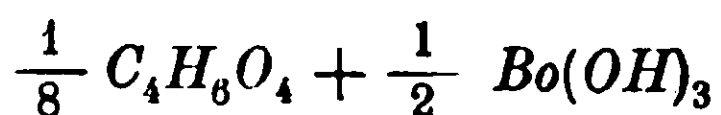
Acido butirrico $C_3H_7—COOH$.

$\mu\infty = 356$ 100k = 0,00149 (Ostwald).

υ	μυ	100m	100k
5	2,97	0,834	0,00140
10	4,29	1,20	0,00147
20	6,14	1,72	0,00151
40	8,69	2,44	0,00152
80	12,2	3,43	0,00152
160	17,0	4,79	0,00150

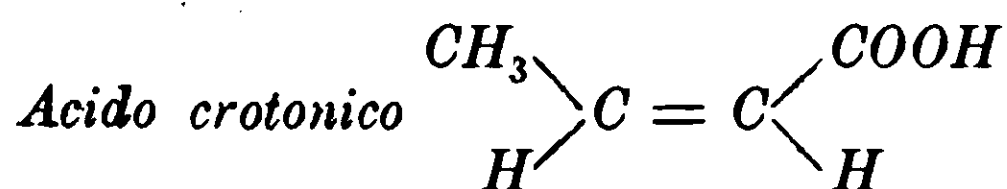
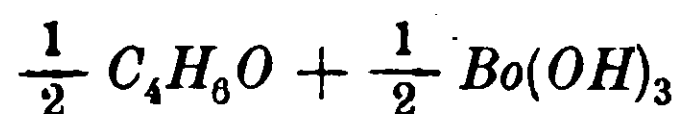
$$\frac{1}{5} C_4H_8O_2 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3.$$

V	υ	μυ	100m	100k	V	υ	μυ	100m	100k
1	5	2,77	0,778	0,00122	8	40	8,62	2,42	0,00150
2	10	4,17	1,17	0,00139	16	80	12,2	3,43	0,00152
4	20	6,04	1,70	0,00147					

Acido succinico $C_2H_4(COOH)_2$

$\mu\infty = 356$ 100k = 0,00665 (Ostwald)

υ	μυ	100m	100k
8	8,02	2,25	0,00646
16	11,3	3,18	0,00650
32	16,0	4,49	0,00660

$$\frac{1}{8} C_4H_6O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	100m	100k
1	8	7,50	2,16	0,00569
2	16	11,0	3,09	0,00616
4	32	15,7	4,41	0,00636

Acido crotonico $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$

$\mu\infty = 357$ 100k = 0,00204 (Ostwald)

υ	μυ	100m	100k
16	6,26	1,75	0,00195
32	8,92	2,50	0,00200
64	12,6	3,53	0,00202

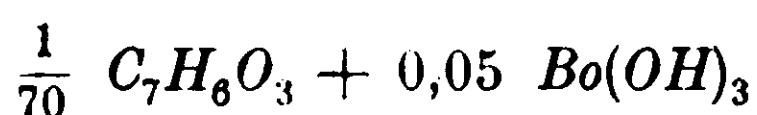
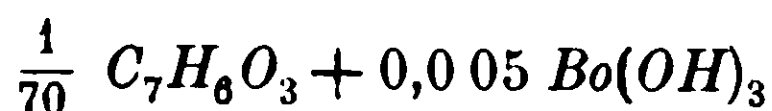
$\frac{1}{2} C_4H_6O + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
4	16	6,08	1,70	0,00184
8	32	8,76	2,45	0,00192
16	64	12,4	3,47	0,00195

Acido salicilico $C_6H_4(OH)—COOH$

$\mu\infty = 357$ 100k = 0,102 (Ostwald)

υ	μυ	100m	100k
70	84,4	23,6	0,104
140	113	31,7	0,104
280	148	41,4	0,104
560	187	52,4	0,103

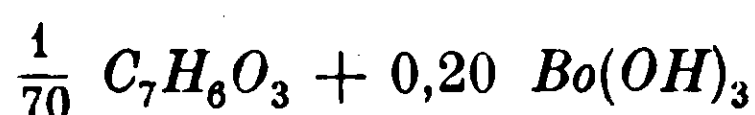
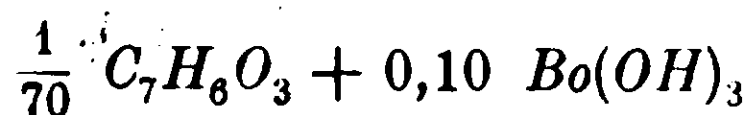
$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + 0{,}0\,05\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	70	88,4	24,8	0,117
2	140	115	32,2	0,109
4	280	148	41,4	0,104
8	560	186	52,1	0,101

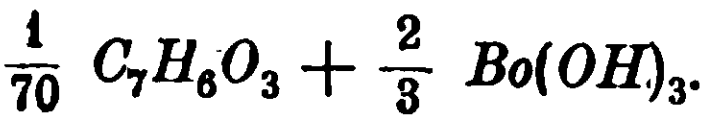
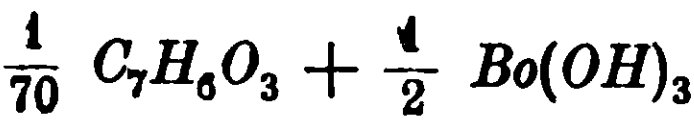
$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + 0{,}05\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	70	110	30,8	0,196
2	140	127	35,5	0,139
4	280	154	43,1	0,117
8	560	189	52,9	0,106

$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + 0{,}10\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	70	123	34,4	0,258
2	140	136	38,1	0,168
4	280	160	44,8	0,130
8	560	193	54,0	0,113
16	1120	229	64,1	0,102

$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + 0{,}20\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	70	138	38,6	0,347
2	140	150	42,0	0,217
4	280	169	47,3	0,152
8	560	199	55,7	0,125
16	1120	231	64,7	0,106

$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$

1	70	160	44,8	0,521
2	140	173	48,4	0,324
4	280	189	52,9	0,212
8	560	213	59,6	0,157
16	1120	241	67,5	0,125

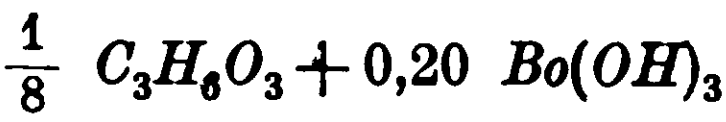
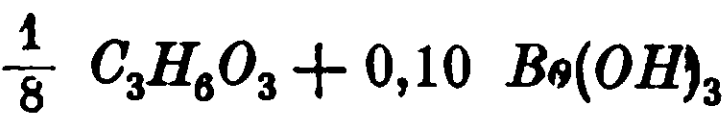
$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$.

1	70	166	46,5	0,576
2	140	180	50,4	0,366
4	280	196	54,9	0,238
8	560	217	60,8	0,169
16	1120	241	67,5	0,125

Acido lattico $CH_3 . CH(OH) . COOH$.

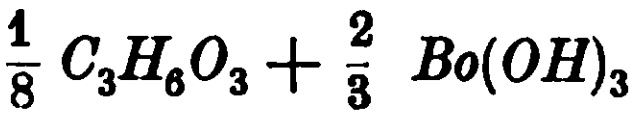
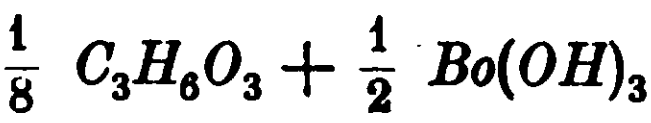
$\mu\infty = 358$ $100k = 0,0138$ (Ostwald).

υ	μ_υ	100m	100k
8	11,7	3,27	0,0138
16	16,6	4,63	0,0140
32	23,3	6,50	0,0141
64	32,3	9,02	0,0141
128	44,8	12,5	0,0139

$\frac{1}{8} C_3H_6O_3 + 0,10\ Bo(OH)_3$

V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	23,0	6,42	0,0551
2	16	22,3	6,22	0,0258

$\frac{1}{8} C_3H_6O_3 + 0,20\ Bo(OH)_3$

V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	29,3	8,18	0,0911
8	64	34,8	9,72	0,0163
16	128	45,5	12,7	0,0144

$\frac{1}{8} C_3H_6O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$

1	8	40,1	11,2	0,176
2	16	35,2	9,82	0,0668
4	32	33,9	9,46	0,0309
8	64	38,0	10,6	0,0196
16	128	47,9	13,4	0,0162

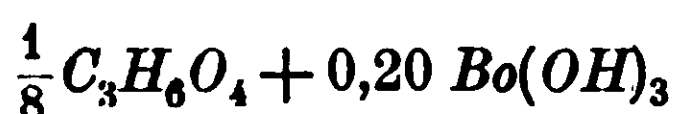
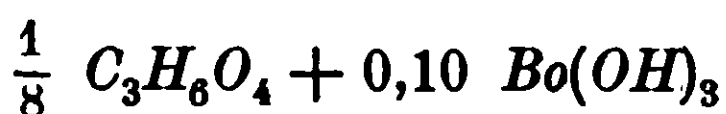
$\frac{1}{8} C_3H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

1	8	43,6	12,2	0,212
2	16	38,5	10,8	0,0807
4	32	36,2	10,1	0,0354
8	64	39,2	10,9	0,0210
16	128	48,1	13,4	0,0162

Acido glicerico $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH$.

$\mu\infty = 357 \quad 100k = 0,0228$ (Ostwald).

υ	μ_υ	100m	100k
8	14,7	4,13	0,0223
16	20,8	5,82	0,0225
32	29,1	8,15	0,0226
64	40,4	11,3	0,0225
128	55,3	15,5	0,0223

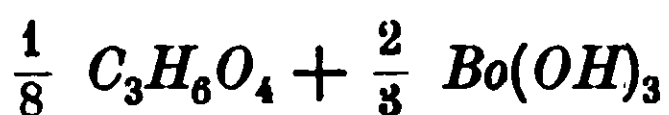
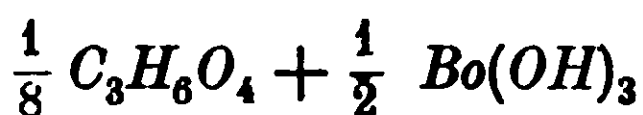
$\frac{1}{8} C_3H_6O_4 + 0,10\ Bo(OH)_3$

V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	28,5	7,98	0,0864
2	16	28,0	7,84	0,0417
4	32	32,4	9,07	0,0283
8	64	41,8	11,7	0,0242
16	128	55,8	15,6	0,0227
32	256	76,0	21,3	0,0225

$\frac{1}{8} C_3H_6O_4 + 0,20\ Bo(OH)_3$

V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	36,2	10,1	0,143
2	16	33,8	9,32	0,0599
4	32	35,4	9,91	0,0341
8	64	43,2	12,1	0,0260
16	128	56,5	15,8	0,0232
32	256	76,0	21,3	0,0225

$\frac{1}{8} C_3H_6O_4 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_3$

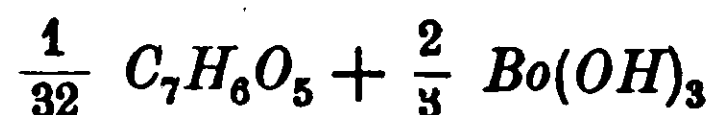
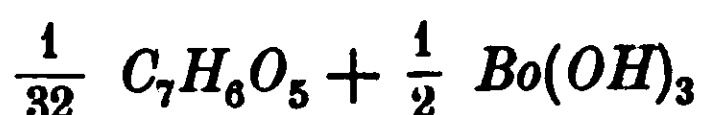
V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	48,6	13,6	0,267
2	16	43,6	12,2	0,106
4	32	42,0	11,7	0,0487
8	64	47,0	13,2	0,0311
16	128	58,6	16,4	0,0251
32	256	76,7	21,5	0,0230

$\frac{1}{8} C_3H_6O_4 + \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μ_υ	100m	100k
1	8	52,8	14,8	0,321
2	16	47,3	13,2	0,126
4	32	45,1	12,6	0,0570
8	64	48,9	13,7	0,0340
16	128	59,8	16,7	0,0263
32	256	77,2	21,6	0,0233

Acido gallico $\overset{3.4.5}{C_6H_2(OH)_3}—\overset{1}{COOH}$.

$\mu\infty = 356$.

υ	μ_υ	100 m	100k
32	11,5	3,23	0,00335
64	16,4	4,60	0,00347
128	23,2	6,52	0,00355
256	32,6	9,16	0,00362

$\frac{1}{32}\ C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100 m	100 k
1	32	13,4	3,76	0,00457
2	64	17,8	5,00	0,00411
4	128	24,4	6,85	0,00393
8	256	33,9	9,52	0,00391

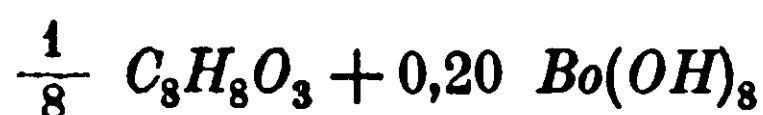
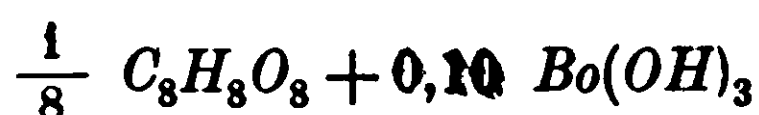
$\frac{1}{32}\ C_7H_6O_5 + \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100 m	100 k
1	32	14,1	3,96	0,00510
2	64	18,1	5,08	0,00425
4	128	24,6	6,90	0,00400
8	256	33,9	9,52	0,00391

Acido amigdalico $C_6H_5 . CHOH . COOH$

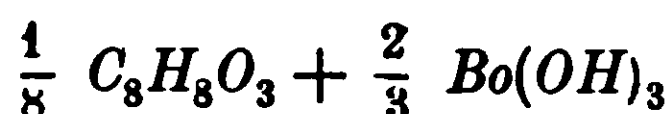
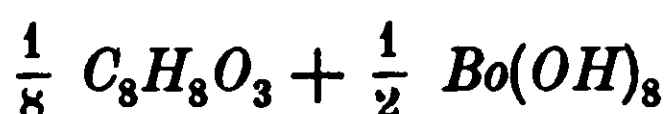
μ∞ = 353 100k = 0,0417 (Ostwald).

υ	μυ	100m	100k
8	19,5	5,52	0,0403
16	27,5	7,79	0,0412
32	38,4	10,9	0,0418
64	53,0	15,0	0,0414
128	72,0	20,4	0,0408

$\frac{1}{8}\ C_8H_8O_8 + 0,10\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	8	36,8	10,4	0,150
2	16	36,6	10,4	0,0746
4	32	42,4	12,0	0,0510
8	64	54,7	15,5	0,0444
16	128	72,7	20,6	0,0418

$\frac{1}{8}\ C_8H_8O_3 + 0,20\ Bo(OH)_8$

V	υ	μυ	100m	100k
1	8	45,5	12,9	0,238
2	16	42,7	12,1	0,107
4	32	45,7	12,9	0,0598
8	64	56,2	15,9	0,0470
16	128	73,2	20,7	0,0423
32	256	96,7	27,4	0,0404

$\frac{1}{8}\ C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_8$

V	υ	μυ	100m	100k
1	8	59,4	16,8	0,423
2	16	54,6	15,5	0,178
4	32	53,4	15,1	0,0838
8	64	60,4	17,1	0,0551
16	128	76,0	21,5	0,0460
32	256	98,2	27,8	0,0418

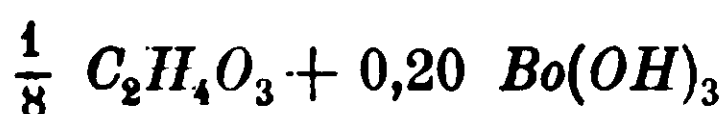
$\frac{1}{8}\ C_8H_8O_3 + \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100m	100k
1	8	63,8	18,1	0,500
2	16	58,9	16,7	0,209
4	32	57,0	16,1	0,0968
8	64	62,6	17,7	0,0591
16	128	76,7	21,7	0,0469
32	256	98,6	27,9	0,0422

Acido glicolico $CH_2OH-COOH$.

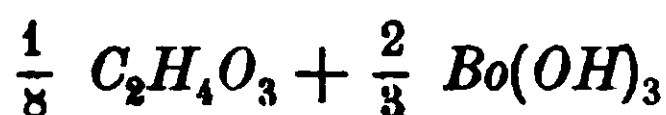
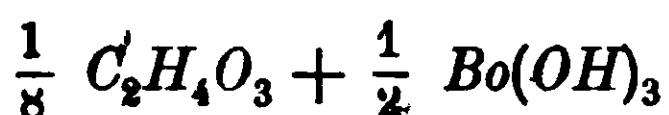
$\mu\infty = 363$ $100k = 0,0152$ (Ostwald).

υ	μυ	100 m	100 k
8	12,5	3,44	0,0153
16	17,5	4,82	0,0152
32	24,6	6,78	0,0154
64	34,1	9,40	0,0153
128	47,0	12,9	0,0151
256	64,0	17,6	0,0147

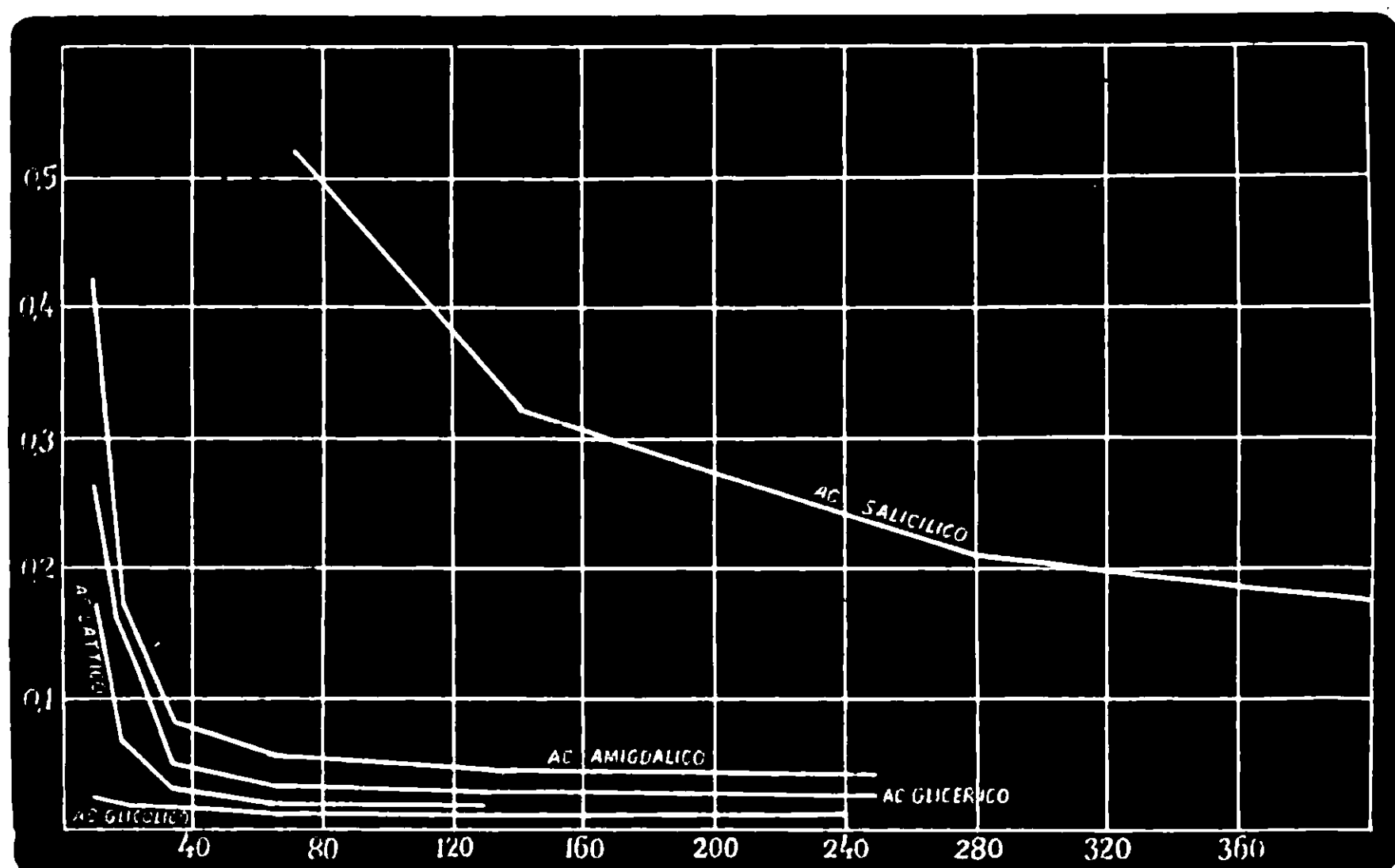
$\frac{1}{8}$ $C_2H_4O_3 + 0,20$ $Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100 m	100 k
1	8	14,1	3,88	0,0196
2	16	18,6	5,06	0,0168
4	32	25,1	6,91	0,0160
8	64	34,3	9,44	0,0154
16	128	47,1	13,0	0,0152

$\frac{1}{8}$ $C_2H_4O_3 + \frac{1}{4}$ $Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100 m	100 k
1	8	16,0	4,41	0,0254
2	16	19,7	5,43	0,0194
4	32	25,7	7,08	0,0168
8	64	34,8	9,59	0,0150
16	128	47,4	13,0	0,0154
32	256	64,1	17,6	0,0148

$\frac{1}{8}$ $C_2H_4O_3 + \frac{2}{3}$ $Bo(OH)_3$

V	υ	μυ	100 m	100 k
1	8	17,0	4,68	0,0287
2	16	20,3	5,59	0,0207
4	32	26,2	7,22	0,0175
8	64	35,2	9,69	0,0162
10	128	47,7	13,1	0,0156
32	256	64,3	17,7	0,0148

Osservando i valori delle conducibilità elettriche dei differenti acidi studiati, in presenza di variabili quantità di acido borico, si nota per primo che queste sostanze non si comportano tutte egualmente. Considerando per esempio quelle soluzioni dei differenti acidi le quali contengono in un volume $V = 1$ la mezza molecola di acido borico, e portando sopra un sistema di assi come ascisse i volumi υ e come ordinate i valori corrispondenti di 100 k si

hanno le curve il cui andamento è rappresentate dal seguente disegno :

Per gli acidi, i quali contengono un ossidrile, le linee dei valori di 100k sono concave verso l' alto ; per quelli i quali non contengono ossidrile, le stesse linee sono quasi rette (1) ed appena sensibilmente concave verso il basso (2). Le differenze che passano fra i valori di 100k per gli ossiacidi in presenza di acido borico a diluizioni differenti, sono molto considerevoli , talvolta sono maggiori di dieci volte il valore normale di 100k. Queste differenze spariscono colla diluizione e le curve tendono a diventare parallele all'asse delle ascisse. Questo andamento viene spiegato, come già feci notar per l'acido tartrico, colla influenza decomponente dell'acqua, cioè dipende dalla dissociazione idrolitica.

L' aumento di conducibilità è poi tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acido borico aggiunto, e dipende in modo assai considerevole dalla natura dell'ossiacido studiato. — Presenta senza dubbio molto interesse il ricercare in qual modo le differenti quantità dell' acido borico influiscano sul valore della costante di

(1) Queste linee non si trovano nel disegno, nel quale cadrebbero tutte al disotto della linea relativa all'acido glicolico.

(2) La ragione di questa leggera concavità dipende forse dalla resistenza che l'acido borico disciolto presenta al movimento degli joni.

conducibilità dei differenti ossiacidi, e se questa influenza dipenda, e come, dalla posizione dell' ossidrile. Senza dubbio il fenomeno presenta una certa complessità, ma tuttavia non sarà forse impossibile, tenendo anche conto della teoria delle soluzioni isoidriche, l' arrivare a qualche conclusione in questo senso. Per ora io mi sono limitato a rendere Nota del materiale sperimentale fin quì raccolto, sembrandomi che le esperienze debbano venire estese ad un numero di ossiacidi molto più considerevole prima di potere, con qualche speranza di serio successo, intraprendere la ricerca di relazioni di questo genere.

Frattanto io ho fatto qualche esperienza di indole qualitativa, ed ho osservato in presenza dell' acido borico un aumento più o meno grande di conducibilità anche negli acidi: *ossisobutirrico*, *protocatechico*, *malico* e *citrico*, i quali contengono l'*ossidrile*, mentre ho ottenuto risultato negativo per gli acidi: *piruvico*, *deidroacetico* (1), *formico*, *ossalico*. *valerianico*, *monocloroacetico*, *levulinico*, *canforico*, *aspartico* che non contengono ossidrile.

Comportamento dei fenoli.

Nelle seguenti righe voglio comunicare qualche notizia sulla influenza che i fenoli esercitano sulla conducibilità elettrica dell' acido borico; io ho trovato che in generale questa influenza è assai piccola.

Resorcina.

Il preparato adoperato venne purificato con cristallizzazione dal benzolo. La sua conducibilità, in soluzione acquosa, per un volume $\upsilon = 1$, era espressa da $\lambda = 0{,}0051$ (2). Aggiungendo acido borico, per una soluzione contenente $1C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2}Bo(OH)_3$ per litro, si ebbe una conducibilità elettrica $\lambda = 0{,}0227$ (2).

(1) L' acido deidroacetico non contiene forse carbossile; vedi in proposito J. Norman Collie nel Journal of the chemical society, n. 340.

(2) Tenuto calcolo della conducibilità elettrica dell'acqua adoperata.

Idrochinone.

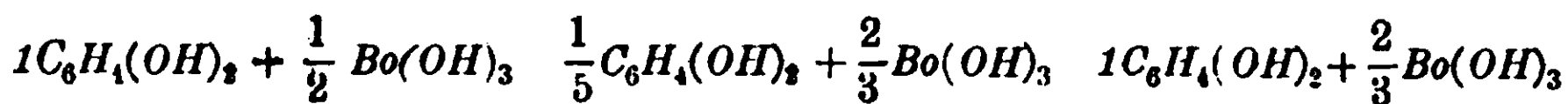
La conducibilità elettrica del preparato adoperato, in soluzione acquosa e per $\upsilon = 2$, era espressa da $\lambda = 0{,}0044$ (1). Aggiungendo acido borico, per una soluzione contenente $\frac{1}{2} C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{4} Bo(OH)_3$ per litro, si ebbe una conducibilità espressa da $\lambda = 0{,}0105$ (1).

Aumenti di conducibilità dello stesso ordine di grandezza di quelli osservati per la resorcina e per l'idrochinone, vennero anche osservati per il *fenolo*, C_6H_5OH, per gli *orto-*, *meta-* e *para-cresoli*, per il *guajacolo*, per la *floroglucina*, e probabilmente hanno luogo per molti altri fenoli ancora.

Io ho osservato invece un comportamento differente per la *pirocatechina* e per il *pirogallolo*, pei quali le soluzioni acquose, fatte in presenza di acido borico, offrono conducibilità elettriche abbastanza notevoli.

Pirocatechina.

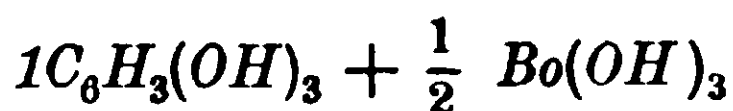
Il preparato adoperato, purificato per cristallizzazioni dal benzolo fondeva nettamente a 104°. La conducibilità elettrica delle sue soluzioni acquose era espressa da $\lambda = 0{,}0095$ (2) per $\upsilon = 2$, e $\lambda = 0{,}0068$ per $\upsilon = 4$.

Aggiungendo acido borico si ebbero i risultati seguenti:

$1 C_6H_4(OH)_2 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$		$\frac{1}{5} C_6H_4(OH)_2 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$		$1 C_6H_4(OH)_2 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	
V	λ	V	λ	V	λ
1	0,827	1	0,368	1	0,947
2	0,382	2	0,166	2	0,434
4	0,173	4	0,0782	4	0,193
8	0,0798			8	0,0851

(1) Tenuto calcolo della conducibilità elettrica dell'acqua adoperata.
(2) Compresa l'acqua.

Pirogallolo.

Purificato per cristallizzazione dal benzolo. La sua conducibilità elettrica, per $\upsilon = 3$, era espressa da $\lambda = 0{,}0111$ (1). Aggiungendo acido borico si ottennero questi risultati:

$$1C_6H_3(OH)_3 + \frac{1}{2}\ Bo(OH)_3$$

V	λ
1	0,969
2	0,440
4	0,194
8	0,0869

Il comportamento differente della Pirocatechina e del Pirogallolo, merita senza dubbio uno studio speciale. L' aumento di conducibilità nella Pirocatechina, che contiene due ossidrili in posizione *orto,* diventa ancora maggiore nel Pirogallolo che contiene, oltre di quelli, un terzo ossidrile. Mi propongo pertanto lo studio del comportamento di altri fenoli polivalenti specialmente di quelli che contengono *ossidrili in posizione orto*, e la descrizione dei risultati ottenuti formerà oggetto di una più estesa comunicazione.

Messina. Laboratorio di chimica generale della R. Università.

Sopra alcuni omologhi dell'acridina;

di ALESSANDRO VOLPI.

I. Nota.

(*Giunta il 22 giugno 1891*).

L'acridina scoperta da Caro e Graebe (2) fra i prodotti del càtrame fu ottenuta da Bernthsen (3) sinteticamente facendo reagire

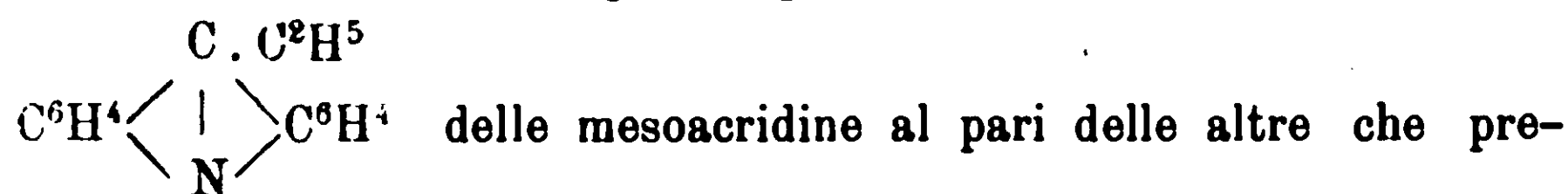
(1) Compresa l'acqua.
(2) Berl. Ber. 1870, pag. 745.
(3) Liebig's Ann., 224.

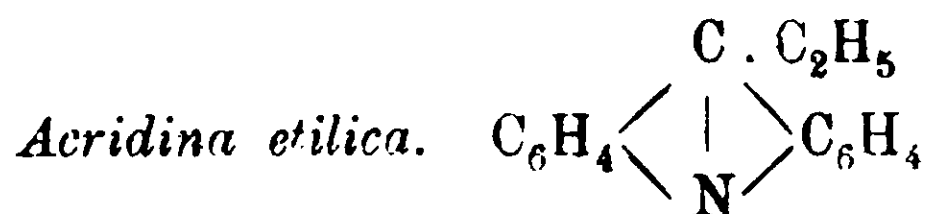
la difenilammina coll' acido formico, o coll' acido ossalico in presenza di cloruro di zinco. Estendendo questo metodo Bernthsen ottenne altre acridine da altri acidi della serie grassa ed aromatica.

Il numero finora conosciuto delle acridine derivate della serie grassa è limitato ai termini corrispondenti agli acidi formico, acetico e valerianico.

Considerato che Bernthsen già da lungo tempo più non se ne occupa, ritenni di poter fare qualche studio su quest' argomento.

Allo scopo di prendere una esatta conoscenza del metodo di preparazione di queste basi e seguendo il consiglio del Dott. Anderlini (1) ho creduto di completare la serie di quelle già scoperte da Bernthsen, preparando l' acridina etilica e l' acridina propilica. La sintesi dell'acridina etilica non era priva di qualche interesse, perchè il composto in previsione doveva essere isomero colla dimetilacridina (p. di f. 122-123^0) preparato da Bonna (2) facendo agire l'acido acetico colla fenilparatoluidina. Alla mesoetilacridina (che così deve chiamarsi adottando la nomenclatura di Bernthsen) da me ottenuta spetta quindi la formula di costituzione

$$C^6H^4 \left< \begin{array}{c} C \, . \, C^2H^5 \\ | \\ N \end{array} \right> C^6H^4$$

delle mesoacridine al pari delle altre che preparai seguendo la stessa via. Oltre di ciò mi sono proposto : di vedere se eravi un limite alla reazione per quanto riguarda la serie degli acidi grassi $C_n H_{2n}O_2$.

Acridina etilica. $$C_6H_4 \left< \begin{array}{c} C \, . \, C_2H_5 \\ | \\ N \end{array} \right> C_6H_4$$

Seguendo il metodo descritto da Bernthsen si fecero agire gr. 20 di acido propionico con 46 gr. di difenilammina e 65 gr. di cloruro di zinco. Il miscuglio venne riscaldato per circa 20 ore, innalzando lentamente la temperatura sino a 220^0 ed infine si portò a 240^0 ; esso si colora da prima in verde e poi passa al rosso,

(1) Sotto la cui direzione furono eseguite le qui descritte esperienze.

(2) Lieb. Ann. [illegible], 63.

bruno fondendosi. La massa così ottenuta venne estratta ripetutamente con acido solforico di media concentrazione, finchè non appariva più la fluorescenza della soluzione, comune a tutte le acridine.

I liquidi acidi vennero alquanto concentrati per evaporazione, incompletamente neutralizzati con carbonato sodico, e separato il solfato sodico depostosi col riposo. La soluzione venne trattata con eccesso di ammoniaca, che determinò la separazione della base impura che si raccolse su di un filtro. La depurazione completa si ottenne sciogliendola nell' acido cloridrico in quantità appena sufficiente, diluendo con molta acqua per eliminare la difenilammina, indi riprecipitandola con ammoniaca, ripetendo più volte tale trattamento, ed infine facendola reiteramente cristallizzare dall'alcool diluito.

All'analisi :

gr. 0,1784 di sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero cc. 11 di azoto alla temperatura di 27^0 ed alla pressione di mm. 762.

trovato	calcolato per $C_{15}H_{13}N$
6,71	6,76

La base pura si presenta sotto forma di lamelle splendenti, bianche tendenti al giallo, fonde a 116^0. È molto solubile nell'alcool, benzolo, etere di petrolio; è pochissimo solubile nell' acqua; le sue soluzioni danno fluorescenza azzurra. Le soluzioni diluite dei suoi sali sono tutte fluorescenti in verde.

Il cloroplatinato $(C_{15}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$ fu ottenuto trattando la soluzione acquosa del cloroidrato di etilacridina, con cloruro di platino e sciogliendo a caldo il precipitato giallo, così ottenuto, in molta acqua. Dalla soluzione per raffreddamento si separano dei cristalli minuti, gialli di cloroplatinato che lavati con alcool perdono di lucentezza. Si decompone verso i 215^0 senza fondere.

All'analisi :

gr. 0,2042 di sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,0488 di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{15}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$
Pt	23,89	23,94

Il cloroaurato, $C_{15}H_{13}N . HCl . AuCl_3$ ottenuto allo stesso modo del cloroplatinato, è poco solubile nell'acqua e dalla soluzione acquosa cristallizza in aghi. Fonde a 170^0.

gr. 0,0598 di sostanza diedero gr. 0,0214 di oro.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{13}NHCl . AuCl_3$
Au	35,78	35,96

Cloridrato di acridina etilica $C_{15}H_{13}NHCl$. Questo sale fu ottenuto coll'aggiungere alla soluzione alcoolica della base la quantità sufficiente di acido cloridrico, portando il liquido all'ebollizione e dopo il raffreddamento aggiungendovi dell'etere. La soluzione acquosa, se poco concentrata, è gialla con fluorescenza verde, concentrata all'incontro ha un color giallo bruno. Si scioglie facilmente tanto nell' alcool che nell' acqua; si decompone col riscaldamento senza fondere. Questo cloroidrato essiccato all'aria ha color giallo bruno, essiccato nel vuoto diventa giallo.

L' analisi della sostanza essiccata nel vuoto sull' acido solforico diede i seguenti risultati:

gr. 0,3232 di sostanza diedero gr. 0,1888 di cloruro d'argento.

In 10C parti:

	trovato	calcolato
Cl	14,45	14,57

Dall'acqua cristallizza facilmente e si poterono ottenere cristalli che furono esaminati dal Dott. G. B. Negri, il quale mi comunica i seguenti risultati:

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b = 1,5199 : 1$$

$$\beta = 83^0,07'.$$

Forme osservate (100), (110), (001) riunite costantemente in una sola combinazione.

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
100 : 110	56°,13'—56°,47'	56°,28'	*	6
110 : $\bar{1}$10		67 ,20	67°,04'	1
100 : 001	82 ,54 —83 ,25	83 ,07	*	4
110 : 001	86 ,04 —86, 26	86 ,15	86 ,12	3

Cristalli prismatici, allungati generalmente secondo [001]; talvolta per la predominanza di due facce parallele di (110), assumono un aspetto tabulare. In generale le facce splendono male e riflettono parecchie immagini; v' hanno però dei casi in cui le facce sono piane e lucenti.

Il solfato d' acridina etilica $(C_{15}H_{13}N)_2H_2SO_4$ fu preparato allo stesso modo del cloroidrato, il suo colore è giallo-chiaro, fonde a 210°.

gr. 0,2022 di sostanza essiccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,0992 di solfato di bario.

In 100 parti:

trovato	calcolato
6,74	6,25

Acridina propilica $C_6H_4 \langle \overset{C\,.\,C_3H_7}{\underset{N}{|}} \rangle C_6H_4$

Per la preparazione di questa base si procedette col metodo descritto più sopra parlando dell' acridina etilica. Le proporzioni delle sostanze poste a reagire furoro gr. 9 di acido butirrico, bollente a 163°, con gr. 17 di difenilammina e gr. 20 di cloruro di zinco. Da alcune porzioni di liquido ottenuto facendo l' estrazione

con acido solforico si depositarono sulle pareti del recipiente, in cui furono raccolti i liquidi, dei cristalli rossi i quali furono esaminati separatamente. Bernthsen nella preparazione dell' acridina butilica coll' acido valerianico acccenna a questo fatto e suppone che i cristalli rossi siano di difenilammina. I cristalli rossi da me trovati non sono altro che solfato di acridina propilica, colorati da un po' di resina che si forma nella reazione e che in gran parte resta come residuo alla fine dell' estrazione.

La base è molto solubile nell' alcool, quasi insolubile nell'acqua e queste soluzioni presentano la caratteristica fluorescenza azzurra. Del rimanente si comporta come le altre acridine. Dalla soluzione alcoolica per aggiunta di acqua si separa in parte allo stato oleoso prendendo presto però la forma cristallina. Dalla soluzione alcoolica si deposita in lamine cristalline col punto di fusione a 72-75^0. I cristalli furono studiati dal Dott. G. B. Negri che mi comunicò quanto segue:

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 2,01554 : 1 : 1,99816$$

$$\beta = 61^0,07\ ^1/_3$$

Forme osservate: (100), (001), ($\bar{1}$11).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
$\bar{1}00 : \bar{1}11$	75°,20— 75°,34′	75°,26′	*	8
$001 : \bar{1}11$	74 ,48 — 75 ,18	75 ,03 $^1/_2$	*	6
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	119 ,53 —119 ,53	119 ,53	*	2
100 : 001	61 ,04 — 61 ,24	61 ,14	61°,07′ $^1/_3$	2

Cristalli incolori, laminari secondo (100). Le facce di 001 sono piccolissime, quelle di ($\bar{1}$11) lucenti e sufficientemente estese.

Su 100 notasi estinzione retta.

L' analisi dell' acridina propilica essiccata nel vuoto sull' acido solforico, diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2094 di sostanza diedero gr. 0,6654 di CO_2 e gr. 0,1334 di H_2O.

II. gr. 0,1796 di sostanza dettero 10 cc. di N, misurato a 26^0 e 763 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{15}N$
	I.	II.	
C	86,66	—	86,87
H	7,07	—	6,78
N	—	6,28	6,33

Il cloridrato $C_{16}H_{15}N . HCl$, ottenuto trattando con acido cloridrico la base in soluzione alcoolica, si presenta in cristalli gialli. Si decompone esso pure col calore senza fondere.

L'analisi di questo sale non diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla teoria. Io attribuisco questo fatto ad una parziale dissociazione causata dal solvente, come avviene di frequente, coi sali di queste basi, che fu già segnalata dal Graebe (1).

I. gr. 0,1984 di sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,1062 di cloruro d'argento.

II. gr. 0,1474 di sostanza diedero gr. 0,079 di AgCl.

	trovato $^0/_0$		calcolato per
	I.	II.	$C_{16}H_{15}NHCl$
Cl	12,22	13,25	13,78

Solfato acido d'acridina propiiica, $(C_{16}H_{15}N) . H_2SO_4$ fu ottenuto trattando la soluzione alcoolica della base libera con sufficiente quantità di acido solforico e precipitando con etere. Dalla solu-

(1) Berl. Ber. **16**, 2823.

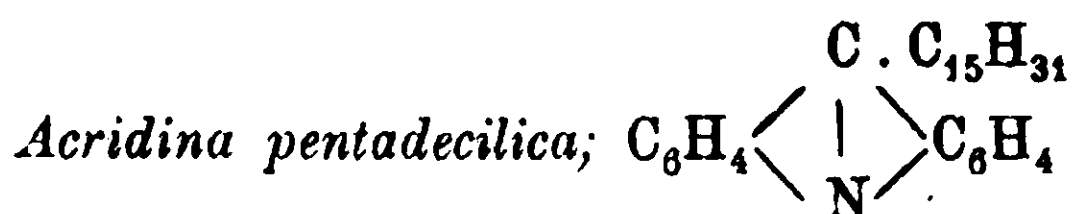
zione alcoolica si depositano cristalli giallo-verdastri. È solubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere. Scaldato in tubo capillare incomincia ad imbrunire verso 245° e fonde a 249° in un liquido scuro.

L'analisi del sale, seccato nel vuoto sull'acido solforico, fornì numeri sufficientemente concordanti colla formola $C_{16}H_{15}N . H_2SO_4$.

gr. 0,253 di sostanza diedero gr. 0,1862 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{17}NSO_4$
S	10,12	10,34

Acridina pentadecilica; $C_6H_4 \langle \overset{C . C_{15}H_{31}}{\underset{N}{|}} \rangle C_6H_4$

Come ho esposto più sopra, l'idea dalla quale partii nella preparazione di questa base, era quella di vedere se fosse stato possibile di precisare il limite della reazione cogli acidi grassi e perciò ho creduto di incominciare tale studio dall'acido palmitico. Seguendo il metodo già descritto si fecero agire gr. 10 di acido palmitico che aveva il p. di f. a 62° con gr. 7 di difenilammina e 18 gr. di cloruro di zinco portando lentamente la temperatura a 220° ed in ultimo a 240°.

La massa, resinosa di color bruno venne bollita con alcool, e la soluzione filtrata trattata con eccesso di ammoniaca. Il precipitato contenente la base si separò per filtrazione e si estrasse ripetutamente con alcool sino a che l'estratto alcoolico non dava più segno di fluorescenza per l'aggiunta di acido solforico. Rimane un residuo giallognolo contenente la maggior parte dello zinco. Dal liquido bruno oscuro svaporato alquanto si depositarono lungo le pareti del bicchiere, agitando con un bastoncino di vetro, dei cristalli lamellari, gialli di base libera. Raccolti i cristalli furono sciolti nell'alcool e trattati con acido solforico, e da questa soluzione venne messa nuovamente in libertà la base con un'alcali. Ripetendo per alcune volte questa operazione si potè ottenere un

prodotto abbastanza puro, che si fece in fine ricristallizzare dall'alcool, dal quale si separa in una massa cristallina di aspetto e consistenza butirracea. Altre volte all' incontro per lenta evaporazione fu ottenuta in lamine giallognole. Quando è perfettamente pura, è bianca o lievemente giallognola e fonde a 65°.

L'acridina pentadecilica è solubile, oltre che nell'alcool, ancor più nell' etere, benzolo ed etere di petrolio, insolubile noli' acqua. La soluzione alcoolica diluita dà fluorescenza azzurra. Le soluzioni dei suoi sali nell'alcool invece hanno fluorescenza verde e sono decomposti dall'acqua.

Riscaldata in tubo chiuso con acido nitrico dà un compoeto rosso per l'aggiunta di ammoniaca che non ho potuto studiare.

Il cloroplatinato $(C_{28}H_{39}N . HCl)_2PtCl_4$ si ottenne trattando la soluzione alcoolica del cloroidrato con una soluzione alcoolica di cloruro platinico. Il cloroplatinato si presenta sotto forma di piccolissimi cristalli, giallo-ranciati con punto di fusione a 185°.

gr. 0,0892 di sostanza, essiccata nel vuoto sull' acido solforico, diedero gr. 0,0146 di platino.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{28}H_{39}N . HCl)_2PtCl_4$
Pt	16,36	16,34

Il cloroidrato $C_{28}H_{39}N . HCl$ fu preparato direttamente da una soluzione alcoolica della base con acido cloridrico. È giallo e fonde a 79°. È solubile nell'alcool, insolubile nell' etere e viene decomposto dall' acqua.

L'analisi, eseguita secondo il metodo di Carius, diede i risultati che seguono :

gr. 0,1586 di sostanza, essiccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,0522 di cloruro d'argento.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{28}H_{39}N . HCl$
Cl	8,14	8,34

Il solfato acido d'acridina pentadecilica $(C_{28}H_{39}N)H_2SO_4$, si ottiene trattando una soluzione alcoolica della base con sufficiente quantità

di acido solforico ed aggiungendo dell' etere si ottiene il solfato acido della base pentadecilica. Esso cristallizza in fascetti di cristalli aghiformi giallo-rossi fusibili a 150-151^0, la sua soluzione concentrata è giallo-bruna, diluita è gialla, e possiede reazione debolmente acida.

La determinazione di acido solforico eseguita secondo il metodo di Carius diede numeri corrispondenti ad un sale acido cioè:

gr. 0,2564 di sostanza, essiccata nel vuoto sull' acido solforico, dettero gr. 0,1228 di solfato baritico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{28}H_{39}N . H_2SO_4$
S	6,57	6,57

Questo sale è solubile nell' alcool e nel benzolo, insolubile nell'etere; l'acqua la decompone.

La reazione avviene anche coll' acido stearico, tanto che se si ha un limite di reazione esso è al di là di questo termine. Altri acidi appartenenti ad altre serie, e precisamente l' acido lattico, succinico e tartrico danno delle acridine, sulle quali mi riservo di riferire in seguito.

Padova. Istituto di chimica generale, giugno 1891.

Relazione tra la costituzione chimica e l'azione fisiologica dei composti della serie aromatica;

di G. ODDO.

NOTA PRIMA.

(*Giunta il 20 luglio 1891*).

Con le numerose ricerche che si sono eseguite sui derivati della serie grassa di funzione diversa, sui glucosidi, sugli alcaloidi..... ogni giorno si è venuto sempre più confermando il principio che

esiste relazione intima tra la costituzione chimica dei corpi e la loro azione fisiologica. Per classi intere si ripete costantemente il medesimo comportamento sull' organismo animale, ed esso cresce o diminuisce gradatamente d' intensità con l' introduzione di radicali più o meno positivi o negativi nella molecola.

Sicchè come oggi si è in grado dalla semplice conoscenza della struttura molecolare prevedere se un composto possieda o no potere rotatorio e con grande approssimazione quale sia il suo indice di refrazione, il punto d' ebollizione, di fusione ed altre proprietà fisiche e chimiche in genere, non è lontano il tempo in cui si potrà prevedere ugualmente l' azione fisiologica.

Una conferma di quanto ho detto io credo si trovi nel considerevole numero di antipiretici, analgesici e antifermentativi che si svelano continuamente e si diffondono sotto i nomi più sonori a scopo di réclame (antipirina, antitermina, esalgina, pirodina, pioctanina...).

Nella molecola di tali composti è costante la presenza del nucleo della benzina. Io perciò mi son proposto di ricercare se questo ed altri nuclei esercitino sempre quell' influenza speciale sui processi biologici.

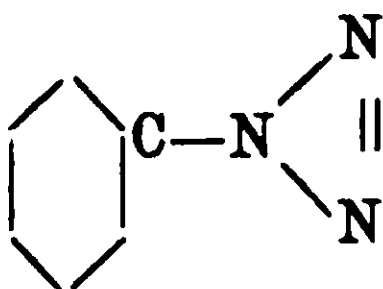
PARTE I.

Nucleo della benzina.

1°

Triazobenzol.

Com'è noto, è un composto omologo dei derivati alogenati della benzina:

```
                N
               /
  /\          /
 |  |C—N     ||
 |  |         \
  \/           \
                N
```

Lo preparai, col metodo da me pubblicato (1) facendo agire il perbromuro di diazobenzina, sulla fenilidrazina. Il triazobenzol distillato prima a vapor d'acqua e poi nel vuoto si presenta come liquido di colorito giallo citrino, di odore piuttosto grato che rammenta quello dello mandorle amare e dei derivati monoalogenati della benzina.

È insolubile in acqua, solubile in alcool, etere e benzina. Se si espone qualche goccia, posta in un tubo da saggio, alla fiamma diretta, esplode leggermente e nell'interno del tubo si vede una colonna di fuoco. Alla luce assume colorito rossastro bruno per parziale decomposizione; conservato per lungo tempo a riparo della luce diretta muta alquanto colore, ma non si altera l'azione fisiologica che descriverò in seguito.

Esperienze sui mammiferi.

Nel principio di queste esperienze provocava la febbre agli animali con una ferita settica nel peritoneo; in seguito ho trovato molto più utile iniettare sotto la cute succo spremuto da carne in putrefazione non molto progredita. Somministravo la sostanza in esperimento soltanto quando in due determinazioni successive di temperatura fatte alla distanza di 1 a 2 ore non si riscontrava differenza notevole.

(1) *Gazzetta chim. it.* 1890, pag. 798.

1ª Esperienza.

Cane del peso di Cg. 5, 700.

Giorno	Ore	Temperatura presa nel retto	Pulsazioni al 1′	Atti respiratori all'1′	Osservazioni
20	6 p.m.	38°	—	—	Si pratica una ferita settica nel peritoneo.
21	11	40,4	—	—	
	12,20	40,5	140	18	Il cane cammina bene.
	1	—	—	—	Si somministra per mezzo della sonda gastrica gr. 1 di triazobenzol sospeso in acqua gommosa.
	1,45	40	165	18	
	2,40	39,9	180	17	
	6	39	164	11	Il cane cammina bene.
	7,10	38,4	154	11	Idem
	8	38,1	154	13	Idem
	9,30	36,8	140	14	Il cane cammina bene. Si sospende l'osservazione.
22	9,20 a.	34,7	142	8	Il cane non piglia cibo nè acqua ed è molto sofferente.
	11	34,7	142	8	Idem
	1 p.m.	34,7	142	8	Idem
	7,30	34,2	142	9	Odore di carne in putrefazione.
23	10 ant.	—	—	—	Il cane muore con i più grav sintomi di piemia.

2ª Esperienza.

Cane in istato normale, digiuno, peso Cg. 4,900.

Giorno	Ore	Temperatura presa nel retto	Pulsazioni al 1'	Atti respiratorii al 1'	Osservazioni
23	11a.m.	38,6	80	12	Si somministra con la sonda gastrica gr. 1, 5 di triazobenzol sospeso in acqua gommosa.
	1,30 p. m.	38,2	200	28	Il cane è in istato normale.
	4,50	36,5	200	12	Il cane cammina vacillando, trascina un po' gli arti posteriori, e di quando in quando cade. Paralisi di senso (un ago o un bisturi impuntati nelle carni non provocano reazione). Riflessi corneali conservati. Non piglia cibo.
	6,30	35,5	170	12	Il cane dopo una diecina di passi cade. Non può reggersi in piedi.
	9,40	35,7	188	13	Il cane si regge in piedi un po' più a lungo, del resto continua lo stesso stato di prima.
24	9 a. m.	34,8	164	15	Il cane cammina vacillando poco. Beve acqua. Non mangia pane, nè pane e latte. Persiste l'anestesia cutanea.
	3,20	37,5	160	2[illegible]	Il cane mangia, può correre senza vacillare. Comincia a ritornare la sensibilità.
25					Il cane è in istato normale.
e giorni seguenti					

3ª Esperienza.

Coniglio del peso di Cg. 0,970.

Giorno 25, ore 11. Si somministrano per mezzo della sonda gastrica gr. 0,5 di triazobenzol sospeso in acqua gommosa e du-

rante tutta la giornata non si manifestano fenomeni degni di nota. Non si sono però osservati temperatura, polso e respiro.

4ª ESPERIENZA.

Il medesimo coniglio dell'esperienza precedente, in istato normale.

Giorno	Ore	Temperatura presa nel retto	Respiro	Osservazioni
30	11,45	38,6	48	Si somministra per mezzo della sonda gastrica gr. 1 di triazobenzol sospeso in acqua gommosa.
	1,15 p.m.	37°	34	Il coniglio sembra in istato normale.
	3,35	36,4	36	Idem
	5,10	35,9	46	Il coniglio cammina con incertezza, spesso cade e stenta a sollevarsi. Posto sul dorso vi rimane se non viene eccitato. Sensibilità e riflessi conservati.
	6,30	34,3	34	Il coniglio appena dà un passo cade e non può sollevarsi; movimenti convulsivi agli arti.
	9,30	34,4	40	Continua lo stesso stato.
31	11			Il coniglio muore.

Alla sezione si riscontra:

Cuore arrestato in sistole;

polmoni — nulla di anormale;

stomaco — aperto sparge odore di triazobenzol — contiene alimenti — la mucosa presenta piccole chiazze nere circolari del diametro di 1-2 mm.

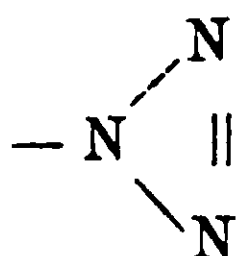
intestino nulla;

mesenterio — vene alquanto iniettate;

fegato — leggiera stasi;

reni — nulla di anormale;

vescica — molto dilatata e ripiena di urina. Si raccoglie questa e si analizza. Non vi si riscontrano principi anormali. Per ricercare

il triazobenzol, siccome è noto che i derivati omologhi della benzina passano ordinariamente nelle urine allo stato di solfoacidi, aggiunsi all' urina, di reazione neutra, $AgNO_3$, raccolsi il precipitato su un filtro e lo lasciai disseccare alquanto all' aria libera. Postolo sulla lamina di platino in contatto della fiamma ossidante non avvenne detonazione nè rapida decomposizione. Due ipotesi sono quindi possibili: o che il triazobenzol venga eliminato in gran parte dai polmoni e della pelle, o che il nucleo triazotico

si decomponga nell' organismo e quindi cessi il potere esplosivo della sostanza. Ricerche dirette chiariranno la quistione.

È evidente che il triazobenzol agisce sui mammiferi come antipiretico ed analgesico energico a temperatura sia normale che febbrile. Con l' antipiresi si raggiunge quasi la temperatura di collasso e l' anestesia è completa, e l' una e l' altra durano per un tempo abbastanza lungo (sino a 24 ore e più). Ora, per quanto io sappia, nessun altro corpo finora esperimentato si mostra ugualmente attivo.

Le due azioni però si spiegano dopo un intervallo di tempo più o meno lungo dalla somministrazione per la via dello stomaco. Ciò è da attribuirsi, oltre che all' insolubilità della sostanza, alle trasformazioni che molto probabilmente essa subisce nel tubo gastro-enterico. È di appoggio a questa ipotesi la differenza nella dose che riesce attiva nei cani e nei conigli: nei primi, dosi di gr. 0,17 a gr. 0,33 di sostanza per Kg. determinano l' abbassamento già detto di temperatura, fenomeni di paralisi generale e talvolta la morte; nei conigli invece, nei quali, com'è noto la quantità di HCl contenuto nel succo gastrico è molto minore, dosi di gr. 0,5 per Kg. non provocano fenomeni apprezzabili, e solo con gr. 1 per Kg. insorgono i sintomi gravi.

Esperienze sulle rane.

1ª Esperienza.

Per iniezione ipodermica.

Rana discoglossus del peso di gr. 22.

Oro 2, 40 S' iniettano sotto la cnte del dorso gocce due di triazobenzol.

„ 2, 45 La rana è un po' agitata.

„ 3 Messa sul dorso vi rimane. Si manifestano nei movimenti degli arti delle leggere scosse. La secrezione alla pelle è aumentata.

„ 3, 8′ I movimenti ioidei son conservati. Le scosse muscolari fibrillari sono a bastanza pronunziate.

„ 3, 40 Lo stesso stato.

„ 3, 50 Idem. I movimenti fibrillari cessano facendo la sezione del midollo al di sotto del bulbo.

2.ª Esperienza.

Rana discoglossus del peso di gr. 15.

Per inalazione.

Ora 1 p. m. Si mette sotto un imbuto di vetro in ambiente pregno di vapori di triazobenzol.

„ 1,15 Si osservano le scosse muscolari fibrillari descritte, le quali man mano diminuiscono d' intensità lasciando la rana in quell'ambiente, e ritornano invece con maggiore intensità facendole respirare per qualche tempo aria libera. Pupilla enormemente dilatata. La rana posta sul dorso vi rimane.

„ 3 Le scosse sono ancora pronunziate e spontanee, specialmente negli arti posteriori. I riflessi corneali e i movimenti ioidei persistono.

„ 4 Lo stesso stato.

„ 5 Le scosse sono molto meno accentuate, la rana è capace di voltarsi e di saltare.

Ore 9 a. m. La rana si trova in istato normale.

3.ª Esperienza.

Rana discoglossus del peso di gr. 17.

Si fa la sezione del midollo al di sotto del bulbo. Quando la rana si è rimessa dallo shok operatorio s'iniettano due gocce di triazobenzol sotto la pelle. Non si osservano affatto le caratteristiche scosse muscolari. I riflessi son conservati.

4ª Esperienza.

Azione sul cuore in sito. — Rana discoglossus del peso di gr. 13.

Ore	Pulsazioni al 1'	Osservazioni
3, 35		Fissata la rana con dei lacci in posizione supina si mette il cuore allo scoperto.
4, 10	53	La sistole e la diastole son normali.
4, 25		S' in iettano sotto la pelle del dorso gocce due di triazobenzol.
5, 45	29	La diastole si compie lentamente ed è piccola. Pupilla dilatata. Respiro intermittente.
6, 05'	20	Riflessi aboliti Id.
6, 45	18	Riflessi corneali aboliti. Id.
12, 55		Si trova la rana morta col cuore arrestato in sistole.

Nelle rane si notano quindi movimenti convulsivi di origine bulbare, che mancano nei mammiferi, e inoltre diminuzione nella frequenza dei battiti cardiaci, mentre nei mammiferi avviene notevole aumento.

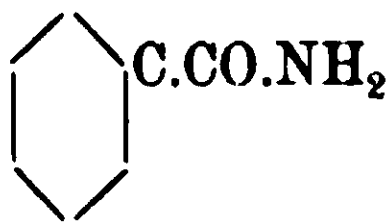
Rimandando alla fine del lavoro l'interpretazione dei fenomeni

che si debbono attribuire al fenile, mi limito a fare alcune osservazioni sul comportamento del radicale dell'acido triazotidrico, sia perchè pochissimi fatti hanno destato recentemente tanto interesse in chimica teorica quanto questa scoperta del Curtius, sia perchè riescirà oltremodo difficile fare esperienze con l'acido libero perchè oltremodo esplosivo (1).

Il Curtius dice che l'acido triazotidrico allo stato gassoso è molto pungente, anche in istato diluito provoca vertigini, dolor di capo e infiamma la mucosa pituitaria e la soluzione acquosa corrode la epidermide suscitando grave dolore. Dalle precedenti esperienze risulta che entrato in combinazione organica l'acido perde del tutto o in gran parte queste proprietà e assume invece quelle che derivano dalla struttura della molecola a cui è legato. Si comporta quindi analogamente agli alogeni ed in genere agli altri radicali sia negativi che positivi entrati in combinazioni organiche stabili.

2.°

Benzamide.

Ho scelto questo corpo per la sua facile solubilità nell'acqua. Il prodotto provveniva dalla fabbrica C. A. F. Kahlbaum di Berlino. Era cristallizzato in pagliette madreperlacee, p. f. 125° La sua costituzione, com'è noto, è la seguente:

(1) Berichte, 1890, 1023.

Esperienze sui mammiferi.

1ª Esperienza.

Cagna del peso di Cg. 5,900.

Giorno	Ore	Temperatura presa nel retto	Polso	Respiro	Osservazioni
13	3 p.m.	39,3			S'iniettano sotto la cute cc. 2 di succo di carne putrefatta.
14	11a.m.	40,4	frequentissimo e debole	46	—
	12,15 p. m.	40,5	—	—	—
	,45	—	—	—	Si danno con la sonda gastrica cg. 8 di benzamide disciolta in acqua.
	1,15	39,7	—	48	—
	2,25	39,4	—	42	—
	2,55	39	—	40	—
	3,50	39,6	—	48	—
	5,50	40	—	48	—

2ª Esperienza.

Cane del peso di Cg. 8,700.

Giorno	Ore	Temperatura presa nel retto	Pulsazioni al 1'	Respirazione al 1'	Osservazioni
21	5 p.	38,7			S iniettano sotto la pelle dell'addome 3 cc. di liquido settico.
22	10,30 a. m.	40	—	—	—
	2	40	128	31	—
	2,30	—	—	—	Si somministrano come sopra gr. 0,870 di benzamide.
	3,15	39,15	132	32	—
	3,35	38,9	—	—	—
	4,30	39,3	—	—	—
	6,15	39,7	—	—	—

3ª Esperienza.

Cane in istato normale, del peso di Cg. 11.

Ore	Temperatura	OSSERVAZIONI
1, 40	38, 9	Si somministrano gr. 0 50 di benzamide disciolta nell'acqua.
3	38, 7	
4	38, 45	
8	38, 65	

4ª Esperienza.

Azione generale ed eliminazione — Coniglio del peso di gr. 1040.

Ore 12, — Si somministra per mezzo della sonda gastica gr. 0,5 di benzamide.
„ 12, 12. Il coniglio giace sull'addome, posto sul dorso si rivolta, riflessi normali, non ha convulsioni, se si muove per qualche passo trascina un po' il treno posteriore.
„ 1, 30. Il coniglio è ritornato nello stato normale.

Esperienze sulle rane.

1ª Esperienza.

Rana discoglossus del peso di gr. 12.

Ore 3 p. m. Si mettono sotto la pelle del dorso cg. 0, 5 di benzamide.
„ 3, 25. La rana posta sul dorso vi rimane, non può saltare, riflessi accentuati.
„ 9. a. m. La rana si trova in istato normale.

2ª Esperienza.

Rana discoglossus del peso cg. 17.

Ore 11, 15. Si mettono sotto la pelle del dorso cg. 1, 5 di benzamide.
„ 11, 50. La rana posta sul dorso vi rimane. I riflessi son quasi normali. Non si notano convulsioni.
„ 12, 10. Continua lo stesso stato. Stimolata la rana quand'è sul ventre si muove, ma non può saltare. I riflessi generali e corneali e i movimenti ioidei sono conservati.
„ 1 Idem.
„ 6 p.m. Idem.
„ 9 a. m. Si nota ancora leggiera paresi.

3ª Esperienza.

Rana discoglossus del peso di gr. 12.

Ore 11, 27. Si mettono sotto la pelle del dorso cgr. 3 di benzamide.
„ 11, 50. La rana posta sul dorso vi rimane, i riflessi si conservano, non si notano convulsioni.
„ 12, 40. Paralisi motoria, riflessi aboliti eccetto i corneali, i movimenti ioidei si succedono ad intermittenza.
„ 1 Idem.
„ 4 La rana si trova morta.

Risulta da queste esperienze che la benzamide nei mammiferi si comporta come antipiretico leggiero, la sua azione si manifesta e si dilegua rapidamente.

Che la sostanza si trasformi subito nell'organismo in modo da diventar inattiva mi sembra inverosimile per due ragioni: 1° perchè pur subendo qualche sintesi persisterà sempre il nucleo della benzina (il quale come è noto non viene bruciato nella combustione animale) e con esso, come mostrerò in seguito, alquanto l'azione antipiretica; 2° perchè, come risulta dal lavoro di Cohn (1), somministrando benzaldeide si riscontra benzamide nell'urina.

Sembra quindi che si debba pensare piuttosto ad una rapida eliminazione, come si rileva dall'esperienza sull'azione generale in cui i fenomeni di paresi ch'erano incominciati a manifestarsi dopo 12', dopo ore 1, 30 s'erano completamente dileguati, e che l'eliminazione avvenga per le vie respiratorie e più specialmente per i polmoni. Dico più specialmente perchè nelle rane, dove lo scambio materiale attraverso i polmoni è meno attivo che nei mammiferi l'azione generale dura molto più a lungo (ore 24 e più).

(1) Zeitschs. physiol. Ch. **14**, 203.

PARTE II.

Nucleo della naftalina.

L'attività fisiologica alquanto energica e la costanza nell'azione antipiretica del nucleo della benzina mi fece pensare a ricercare se nei nuclei in cui si è preteso un addensamento di esagoni questo comportamento si conservi e con quale intensità.

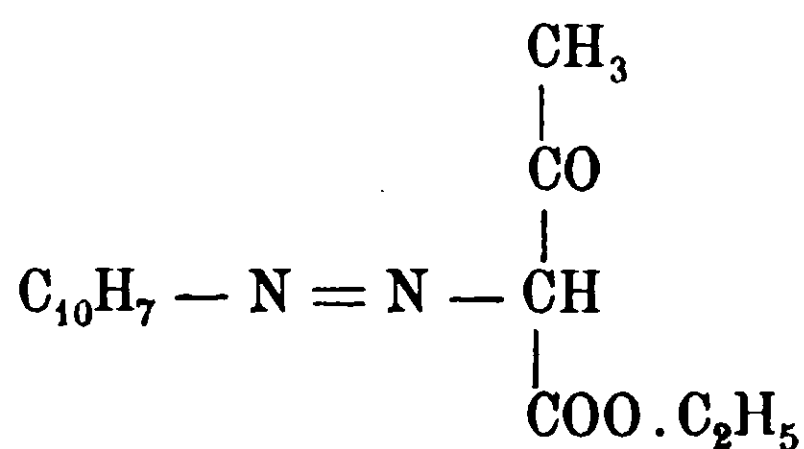
I risultati che ho ottenuti io credo presentino una certa importanza tanto più oggi in cui ferve di nuovo la quistione sulla struttura intima dei nuclei della naftalina e del fenantrene.

1°.

Etere etilico dell'acido α-naftilazoacetacetico.

Quest'etere fu da me ottenuto facendo agire una molecola di cloruro di α-diazonaftalina su una molecola del composto potassico dell'etere acetacetico.

La sua formola di costituzione è:

$$C_{10}H_7 - N = N - \underset{\displaystyle\overset{|}{COO.C_2H_5}}{\overset{\displaystyle\overset{CH_3}{|}\atop\displaystyle\overset{CO}{|}}{CH}}$$

Si presenta in cristalli rettangolari di un bel colorito giallo canario; p. f. 93-94°. È insolubile in acqua, con KOH o HCl si decompone nell'α-naftilazoacetone e in parte anche nell'acido α-naftilazoacetico, che io ho descritti (1).

(1) Gazz. ch. ital. 1891, p. 264.

Esperienze sui Mammiferi.

1ª Esperienza.

Cane del peso di Cg. 11, 350.

Ore	Temperatura	Osservazioni
11 a. m.	40, 3	
2 p. m.	40, 2	
2 30 p. m.	—	Si somministra 1/2 g. di sostanza. Nelle ore successive non si osservano variazioni di temperatura nè altri fenomeni degni di nota.
6	—	Il cane vomita.

2ª Esperienza.

Il medesimo cane.

Ore	Temperatura	Osservazioni
3, 30	39, 2	Si dà gr. 1 di sostanza mescolata con pane.
4, 32	39, 5	—
7, 30	40, 1	—
9	40	—

Esperienze sulle rane.

Ho messo sotto la pelle del dorso di una rana del peso di gr. 15 cg. 1 e in un'altra del peso di gr. 18 cg. 3 di sostanza. Si constatarono durante tutta la giornata e la dimane soltanto i riflessi accentuati.

Poichè i risultati negativi ottenuti con l'etere etilico dell' acido α-naftilazoacetacetico si potevano attribuire alla sua insolubilità nell'acqua, alla funzione di azocomposto o a mancanza di attività del nucleo della naftalina sull'organismo animale, per risolvere la quistione ho pensato di esperimentare l'α-acetonaftalide. Si sa infatti che gli antipiretici, per ora più specialmente in uso, sono derivati acetilici delle ammine contenenti il nucleo della benzina.

L'α-acetonaftalide la preparai col processo generale mettendo a ricadere per 3 giorni l'α-naftilammina con acido acetico glaciale. Cristallizzata dell'acqua bollente fonde a 159^0.

Esperienze sui mammiferi.

Ho somministrato nelle condizioni esposte precedentemente da gr. 0,1 a gr, 0, 2 di sostanza per chilogrammo a varî cani con febbre, senza ottenere abbassamento di temperatura, nè altri fenomeni degni di nota.

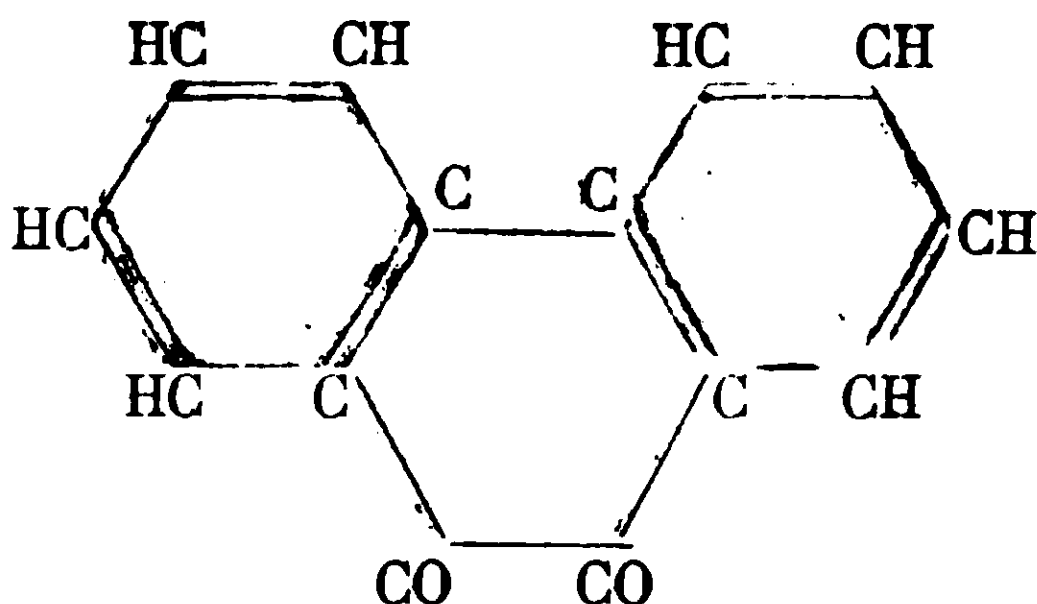
Esperienze sulle rane.

Similmente negative furono le esperienze fatte su due rane una del peso di gr. 17 con cg. 1, 5 di sostanza e l' altrà del peso di gr. 15 con cg. 3 di acetonaftalide. Si notarono soltanto i riflessi accentuati.

Non resta più dubbio che l'inattività fisiologica si debba attribuire al nucleo della naftalina.

PARTE III.

Nucleo del fenantrene.

Ho voluto ricercare se il fatto constatato per la naftalina si ripetesse costantemente per tutti i pretesi nuclei per cui si è supposto un addensamento di esagoni della benzina, e a questo scopo ho scelto il fenantrenchinone:

il quale cristallizza dall'alcool in lunghi aghi di un giallo canario, p. f. 198°, poco solubili in acqua calda, e come tutti i chinoni ha odore che irrita la mucosa nasale.

Ne misi cg. 2 e 4 sotto la pelle del dorso di due rane del peso ciascuna di gr. 15. Durante tutta la giornata e la dimane si notarono soltanto i riflessi un po' accentuati.

Conclusioni.

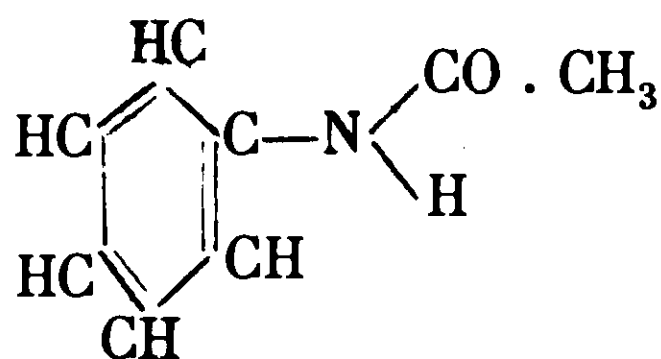
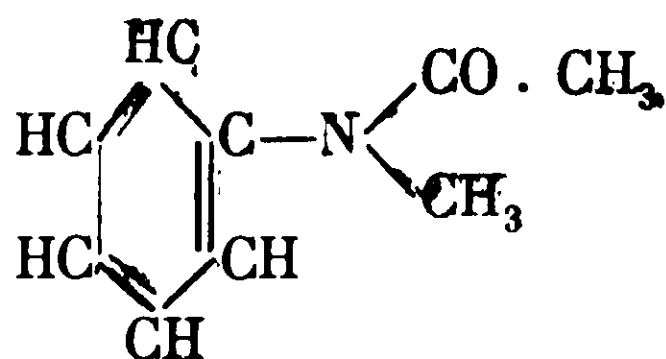
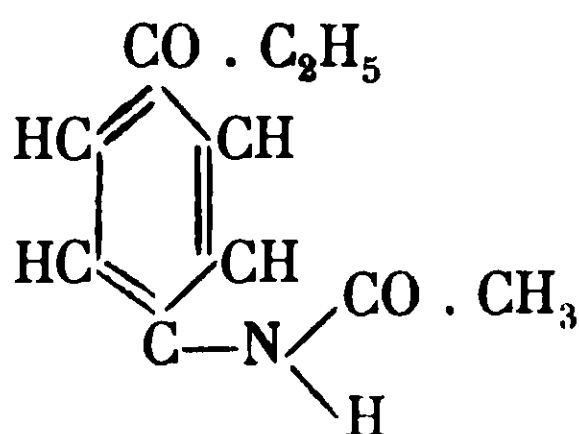
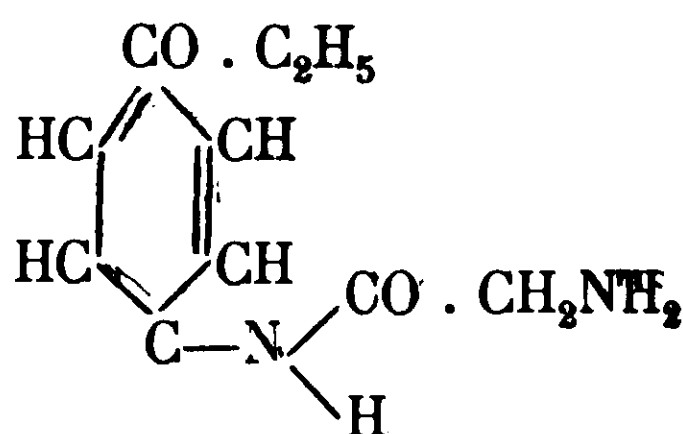
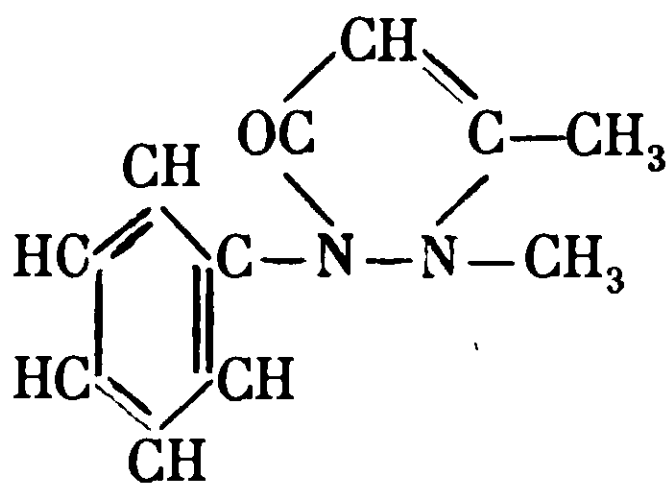
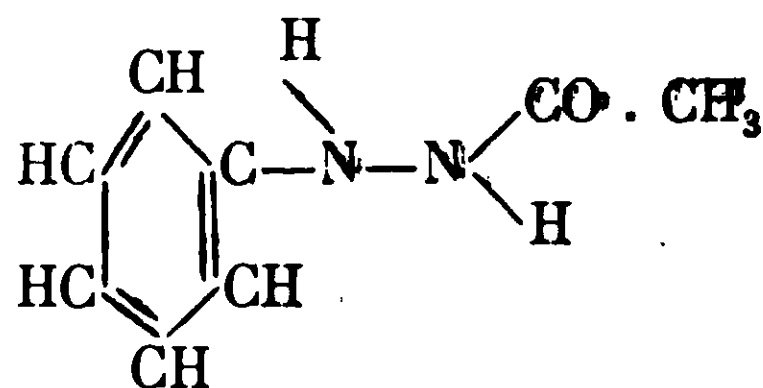
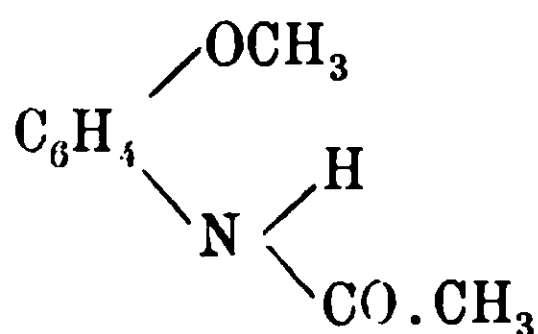
Ho mostrato precedentemente che il triazobenzol è il più energico fra tutti gli antipiretici finora conosciuti ed è insieme analgesico, e che la benzamide, pur essendo antipiretico, agisce rapidamente sull' organismo animale, e subito viene eliminata.

In una nota, che io spero poter pubblicare altrove quanto prima, esporrò lo studio dettagliato dell'azione del triazobenzol e della benzamide sui varî organi a dosi diverse e il resto del lavoro che resta a fare, e che oramai, mi si permetta l'espressione, si può chiamare di rutina, per mostrare le applicazioni cho le due sostanze possono avere in terapia.

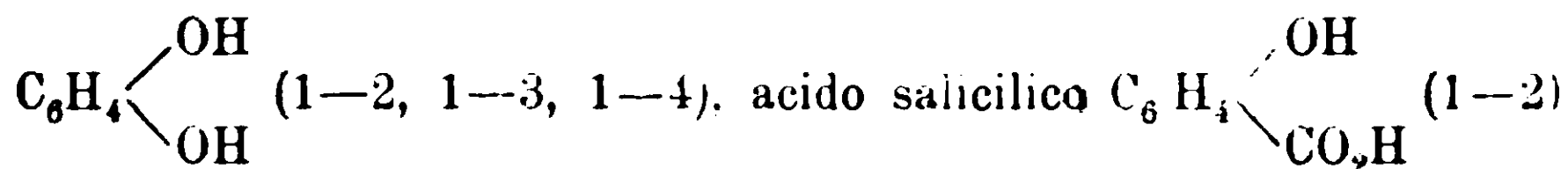
A me preme per ora soltanto per la mia tesi mostrare come le previsioni teoriche trovino spesso piena conferma con l'esperienza anche in fisiologia e ciò paragonando il triazobenzol e la benzamide con gli altri antipiretici finora conosciuti; e dalla differenza del comportamento del nucleo della benzina e di quelli della naftalina e del fenantrene ricavare delle deduzioni sulla struttura intima di questi nuclei.

Studiando comparativamente il triazobenzol e la benzamide con gli altri derivati della serie aromatica di azione nota si è condotti

ad ammettere che una delle proprietà fisiologiche più costanti dei composti della serie aromatica è l'azione antipiretica.

Difatti finora si sarebbe potuto credere che questa fosse dovuta a funzioni speciali e più precisamente ai derivati acetilici delle ammine aromatiche, sali di queste basi, fenoli mono-bi-e triatomici..... come si rileva dalle formole di costituzione degli antipiretici finora usati in terapia:

antifebrina
(= acetoanilide)

esalgina
(= metilacetanilide)

fenacetina
(= p-acetofenetidina)

fenocolla
(= amido-aceto-p-fenetidina)

antipirina
(= fenildimetilpirazolone)

idracetina o pirodina
(= acetilfenilidrazina)

metacetina
(= acetoanisidina.)

e poi anilina $C_6H_5 . NH_2$: toluidina $C_6H_4 . CH_3 . NH_2$, fenol $C_6H_5 . OH$; pirocatechina, resorcina e idrochinone

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad (1-2,\ 1-3,\ 1-4), \text{ acido salicilico } C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \quad (1-2)$$

e parecchi altri composti ancora.

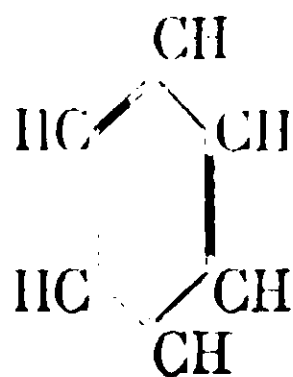
Il triazobenzol e la benzamide sono invece nuovi tipi di prodotti di sostituzione della benzina che mostrano azione antipiretica, ed è facile prevedere che identica azione, come si sa per i derivati acetilici delle basi, spieghino i loro omologhi superiori con maggiore o minore intensità secondo che la sostituzione si compia con un radicale più o meno positivo o negativo.

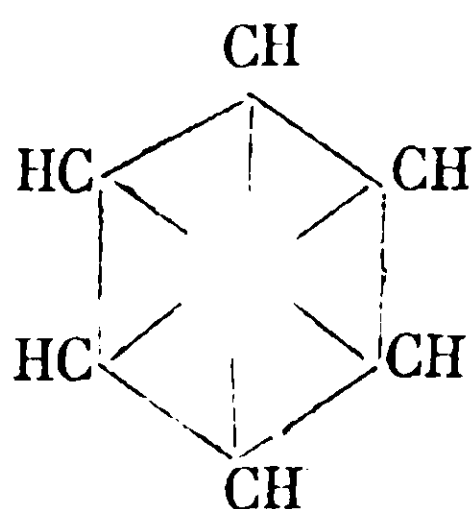
Per l' antipirina ho attribuito la propria azione antipiretica alla presenza del fenile. Ciò è contro l' ipotesi primitiva di Knor fondata sull' errore ammesso in chimica e poi da lui stesso corretto, che l'antipirina, sia una dimetilossichinizina. Resta soltanto a vedere se anche il nucleo del pirazolo eserciti azione antipiretica e analgesica sull' organismo animale. La soluzione di questo quesito mi riuscirà possibile, perchè, com' è noto, recentemente il prof. Balbiano di Roma ha ottenuto la sintesi del pirazolo libero, e su quello io spero poter fare in seguito delle esperienze.

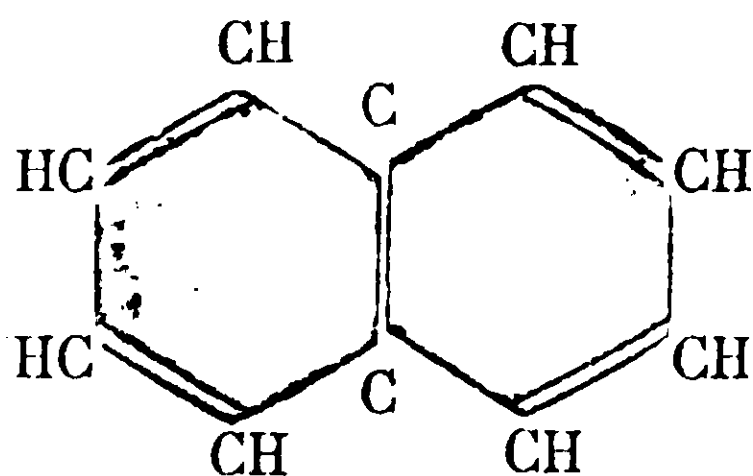
In quanto alla chinina finora non è nota la sua costituzione chimica, quindi tralascio di parlarne.

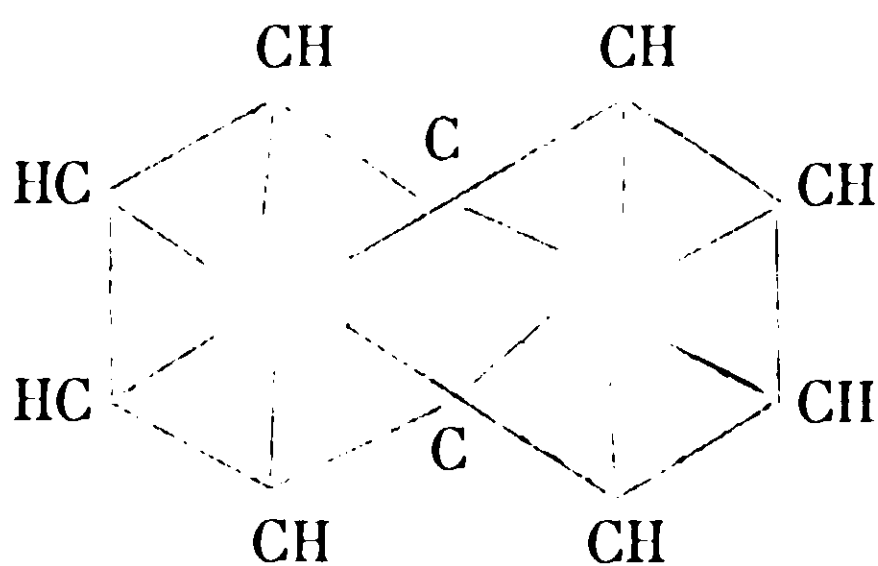
Altre conclusioni si ricavano studiando comparativamente il comportamento sull' organismo animale dei derivati della benzina e di quelli della naftalina e del fenantrene. Mentre i primi sono attivi sull'organismo animale nel modo descritto a dosi relativamente piccole, gli altri, come risulta dalle esperienze, non suscitano anche a dosi molto più elevate fenomeni apprezzabili.

È noto che oggi è ritornata in campo la vecchia quistione della struttura intima dei composti aromatici, ma sotto un nuovo aspetto. Alla formola della benzina:

```
        CH
   HC ⁄   \ CH
  
   HC   ⁄ CH
        CH
```

che Kekulè propose nel 1865, Adolfo von Baeyer in una serie di lavori splendidi pubblicati dal 1888 ad oggi sugli acidi idroftalici (1) ha tentato di sostituire per quistioni di statica molecolare la così detta formola centrica:

CH
HC CH
HC CH
CH

Bamberger a quella di Erlenmeyer e Gräbe:

CH CH
C
HC CH
HC CH
C
CH CH

pel nucleo naftalico il nuovo schema:

CH CH
C
HC CH
HC CH
C
CH CH

In esso, come si vede, oltre le dodici valenze centrali che si saturano reciprocamente nell' interno della molecola, ciò che è più caratteristico è la presenza delle quattro valenze mediane che pur appartenendo ai due nuclei, non determinano un legame comune e non chiudono i due esagoni.

(1) Ann. der Ch. 245, 103; 251, 258; 256, 1; 258 1 e 145.

Ora lo mie esperienze a me pare confermino le idee di Bamberger: l'azione fisiologica così poco energica o indifferentè che hanno i derivati della naftalina fa pensare subito che nelle molecole di questi corpi non esista preformato, come s'immaginava con l'ipotesi di Erlenmeyer e Gräbe, l'esagono della benzina, ma che si formi soltanto quando nelle reazioni chimiche si attacca da una parte la molecola.

Se poi sia o no completamente accettabile, secondo le teorie dominanti e i fatti conosciuti, lo schema proposto da Bamberger è un quesito la cui soluzione spetta alla chimica pura.

Simili considerazioni debbono estendersi al nucleo del fenantrène (1).

Istituti di chimica o di farmacologia dell'Università di Palermo. Giugno 1891.

Sull'impiego dell'ipofosfito sodico nella reazione di Sandmeyer per le trasformazioni dei diazocomposti;

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 15 luglio 1891*).

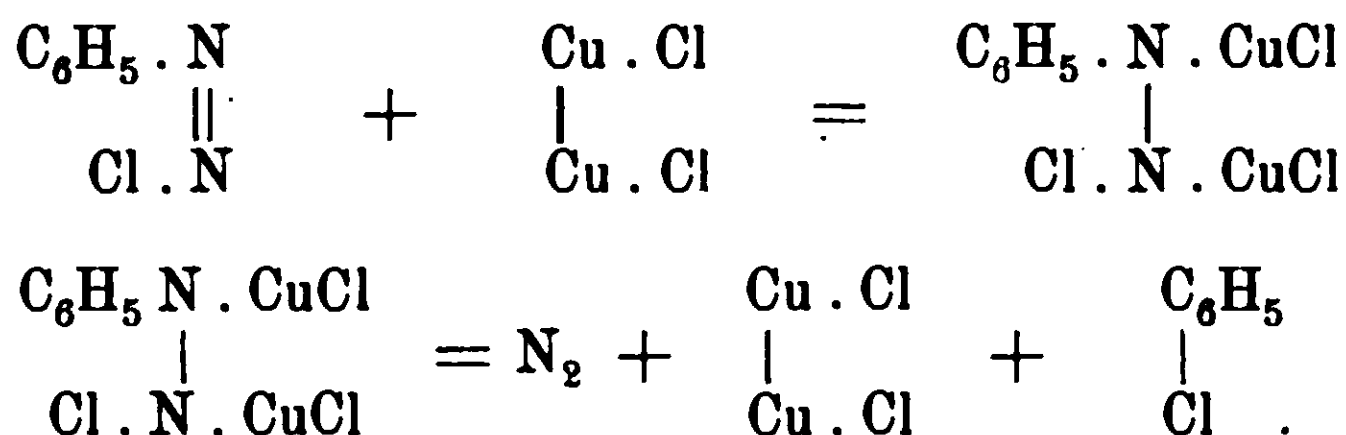
La singolare azione dei sali rameosi sopra i sali dei diazocomposti, ha suggerito a Sandmeyer (2) un metodo molto elegante e generale per sostituire il gruppo NH_2, negli amidoderivati aromatici, col cloro, bromo, jodio etc. Sandmeyer ammette che il sale rameoso formi dapprima un composto di addizione col sale del diazocomposto, e che il prodotto formatosi si decomponga poi con svolgimento di azoto e produzione del derivato aromatico sostituito. Così p. es. col cloruro di diazobenzolo e cloruro rameoso la

(1) Questo lavoro fu presentato dall'Autore alla commissione esaminatrice per conseguire la laurea in medicina e chirurgia.

(2) Berl. Ber. XVII, 1633, 2650.

reazione andrebbe nel modo espresso dalle seguenti equazioni :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N \\ \| \\ Cl . N \end{array} + \begin{array}{c} Cu . Cl \\ | \\ Cu . Cl \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 . N . CuCl \\ | \\ Cl . N . CuCl \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 N . CuCl \\ | \\ Cl . N . CuCl \end{array} = N_2 + \begin{array}{c} Cu . Cl \\ | \\ Cu . Cl \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ Cl \end{array} .$$

In alcuni casi questi prodotti di addizione dapprima formatisi sono stati realmente ottenuti; così Lellmann e Remy (1) analizzarono il prodotto di addizione del cloruro e bromo rameoso col cloruro e bromuro di β-diazonaftalina e Stollo (2) ha inoltre isolato il composto di addizione del cloruro rameoso col cloruro del tetrazocomposto della o-ditoluidina.

Recentemente Gattermann (3) ha modificato il processo di Sandmeyer sostituendo ai sali rameosi la polvere di rame.

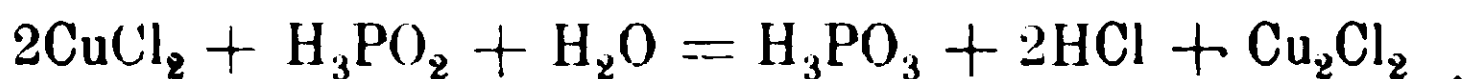
Quantunque questo metodo possa sembrare più semplice e permetta generalmente di operare a freddo, pur tuttavia non essendo facile la preparazione della polvere di rame, non presenta reali vantaggi su quello di Sandmeyer, tranne quello di non richiedere l' impiego dei sali rameosi. Il rame necessario alla reazione del Gattermann deve essere in uno stato di grande suddivisione e perfettamente esente di zinco. L'autore lo prepara per trattamento del solfato di rame con polvere di zinco e successiva eliminazione di quest'ultimo. Inoltre la presenza di una sostanza solida, quale la polvere di rame, esige che il liquido venga accuratamente agitato, massime al principio dell'operazione.

Avendo avuto recentemente occasione di ricorrere a questi metodi per trasformare i diazocomposti in altri derivati, ho notato che l' operazione più incomoda, seguendo Sandmeyer, quando si tratti specialmento di ottenere i cloro e bromoderivati, si è quella di preparare le soluzioni dei sali rameosi. È vero che non è necessario che questi sali sieno puri, ma essendo essi facilmente alterabili è sempre bene che sieno di recenti preparati. È per

(1) Berl. Ber. XIX, 810.
(2) „ „ XXI, 1097.
(3) „ „ XXIII, 1218.

questo che ho cercato di modificare questi procedimenti e di ridurli ad una operazione più semplice e più spedita.

Mi sono giovato a questo scopo di una reazione scoperta alcuni anni or sono dal prof. Alfredo Cavazzi (1). Il Cavazzi ha trovato che l'acido ipofosforoso riduce facilmente il cloruro rameico a rameoso; così p. es. acidificando con acido cloridrico una soluzione di solfato di rame ed ipofosfito sodico e riscaldando lievemente, si separa tosto il cloruro rameoso:

$$2CuCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HCl + Cu_2Cl_2 \quad .$$

Si intende perciò come versando in una soluzione acida un miscuglio di solfato di rame ed ipofosfito sodico, equivalga ad aggiungere una soluzione del corrispondente sale rameoso, e come questo miscuglio possa prestarsi a sostituire i sali rameosi ed il rame metallico nei processi poc' anzi accennati. Io mi sono limitato a trasformare l'anilina in cloro-bromo-jodo- e nitrobenzolo.

Per trasformare l' anilina in clorobenzolo, ad una soluzione ben raffreddata di gr. 9,3 di anilina in 40 gr. di acido cloridrico e 60 gr. d'acqua, si aggiunge lentamente una soluzione di 7 gr. di nitrito sodico ed infine una soluzione di gr. 12,5 di solfato di rame e 7 gr. di ipofosfito sodico. Il liquido si mette in viva effervescenza per l'azoto che si svolge e si separa una massa brunastra semisolida. Il prodotto viene distillato in corrente di vapore; si separa il clorobenzolo mediante imbuto a chiavetta e lo si rettifica. La maggior parte passa esattamente a 132^0 ed allo scopo di identificarlo venne disciolto in acido nitrico concentrato e trasformato nel p-cloronitrobenzolo che fonde a 83^0.

Il bromobenzolo si ottiene disciogliendo gr. 9,3 di anilina in 40 gr. di acido solforico e 90 gr. di acqua e trattando con una soluzione di 7 gr. di nitrito sodico. È necessario lasciare il miscuglio qualche tempo a sè stesso perchè il solfato di anilina impiega maggior tempo a trasformarsi nel diazocomposto che non il cloruro rispettivo. Si aggiungono altri 20 gr. di acido solforico diluito con acqua ed infine una soluzione acquosa di 36 gr. di bromuro di potassio. Vi si aggiungono quindi gr. 12,5 di solfato di

(1) Gazz. chim. XVI, 167.

rame e 7 gr. di ipofosfito sodico disciolti nella sufficiente quantità di acqua. Quando lo svolgimento gassoso è terminato si distilla in corrente di vapore. Il bromobenzolo rettificato bolle a 155°. Trattato con acido nitrico (d = 1,5) dà l' o-bromonitrobenzolo che fonde a 41° ed il p-bromonitrobenzolo che fonde a 125°.

In modo altrettanto semplice riesce il passaggio dall' anilina al jodobenzolo. Il prodotto bolliva a 188°. Disciolto in acido nitrico (d = 1,52) diede l' o-jodonitrobenzolo che fonde a 50° ed il p-jodonitrobenzolo che fonde a 172°.

Del pari semplice riesce la trasformazione dell' anilina in nitrobenzolo. Siccome il nitrito rameoso non è noto, Sandmeyer (1) consiglia di adoperare l'ossido rameoso finamente diviso quale si ottiene riducendo una soluzione alcalina di un sale di rame con glucosio. Aggiungendo ad una soluzione di nitrito di diazobenzolo, acidificata con acido nitrico, una soluzione di solfato di rame ed ipofosfito sodico e riscaldando lievemente, si svolge azoto e si formano notevoli quantità di nitrobenzolo, che si separa distillando in corrente di vapore.

Io non ho eseguito queste esperienze quantitativamente nè cercato le condizioni più opportune onde ottenere la maggiore quantità di prodotto; posso però fin d' ora affermare che i rendimenti sono buonissimi e che le operazioni, molto semplici, possono eseguirsi in brevissimo tempo. Se convenga operare a caldo od a freddo e quali sieno le proporzioni migliori da impiegarsi avrò occasione di stabilire a suo tempo.

Si può trarre profitto dell'azione riducente dell'acido ipofosforoso anche per preparare facilmente ed allo stato di purezza il bromuro rameoso. Basta aggiungere ad una soluzione di solfato di ramo e bromuro di potassio una soluzione di ipofosfito sodico, acidificata con acido solforico, e riscaldare lievemente perchè tosto si formi un abbondante precipitato bianco cristallino di bromuro rameoso. Nel caso del joduro si ha il vantaggio che l' acido ipofosforoso elimina subito il jodio che si libera nella reazione.

Mi propongo di continuare lo studio dell' azione riducente dell'acido ipofosforoso.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, luglio 1891.

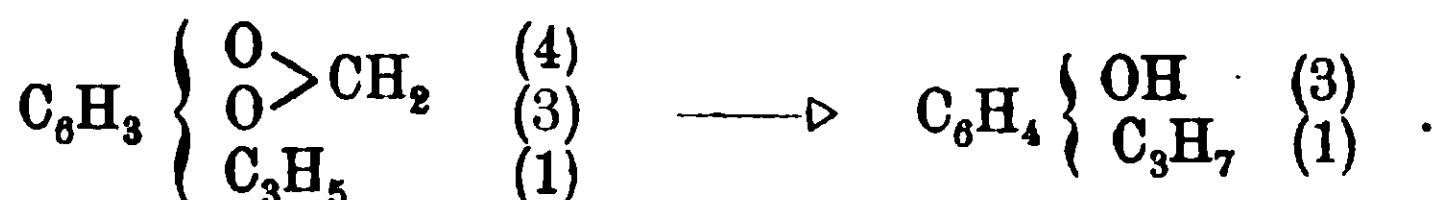
(1) Berl. Ber. XX, 1494.

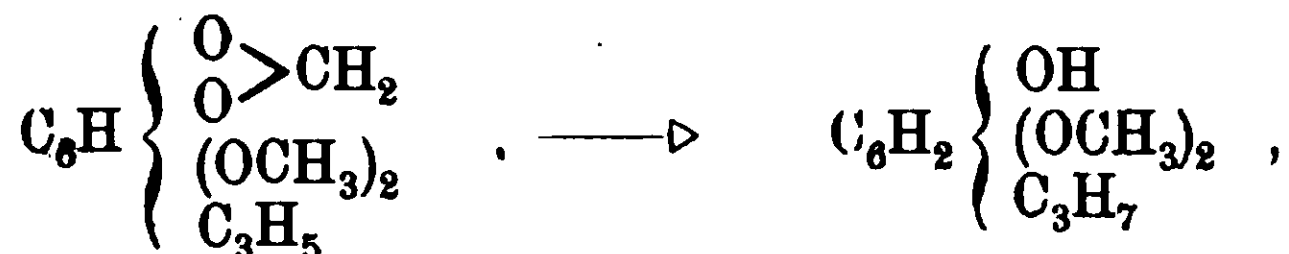
Sulla riduzione dell' apione;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

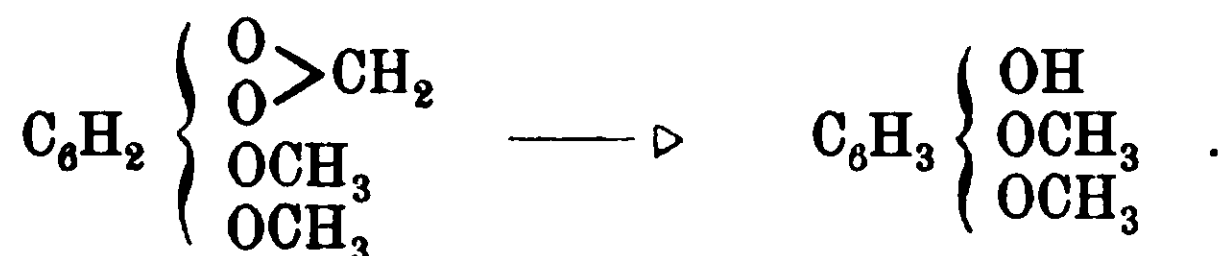
(*Giunta il 15 luglio 1891*).

L'anno scorso abbiamo dimostrato (1) che l'isosafrolo viene ridotto in modo singolare, dall'idrogeno che si svolge dall'alcool per azione del sodio, producendo il m-propilfenolo:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 & \begin{array}{l} (4) \\ (3) \end{array} \\ C_3H_5 & (1) \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (3) \\ C_3H_7 & (1) \end{array} \right. .$$

Questa stessa reazione applicata all'isapiolo (2) dà risultati analoghi, e si deve ammettere, che il prodotto che si forma abbia la seguente costituzione:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_7 \end{array} \right. ,$$

in cui rimane ancora indeterminata la posizione relativa dei radicali sostituenti.

In seguito a questi risultati ci sembrò degno d'interesse lo studio dei prodotti di riduzione dell'apione, perchè da questo composto era da aspettarsi la formazione dell' etere dimetilico di un triossibenzolo:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. .$$

Le nostre esperienze hanno confermato questa supposizione, ma non ci è stato possibile togliere ogni dubbio intorno alla costituzione del triossibenzolo ottenuto. — L'apione è stato preparato

(1) Gazz. chim. 1890. 573. — Berl. Ber. **23**, 1160.

(2) Ibid. 1891, 154. — Berl. Ber. **24**, 2284.

dall'acido apiolico (1) per riscaldamento con acido solforico diluito, ma noi abbiamo trovato che può essere ottenuto più vantaggiosamente per riduzione del bibromoapione; inoltre in questo modo si formano contemporaneamente delle piccole quantità del fenolo cercato.

Il bibromoapione, da noi recentemente descritto (2), si prepara con migliore rendimento modificando un poco il metodo allora indicato. Alla soluzione calda dell' acido apiolico in acido acetico glaciale, si aggiunge rapidamente la quantità calcolata di bromo e si versa subito il liquido nell' acqua. Dopo avere eliminato una piccola quantità di bromo, che alle volte rimane libero, con anidride solforosa, si filtra il bibromoapione e lo si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Da 13 gr. d'acido apiolico abbiamo ottenuto in questo modo 20 gr. di bibromoapione.

La riduzione venne eseguita saturando con sodio metallico la soluzione bollente di bibromoapione in 20 parti d' alcool assoluto. Il bromuro sodico, che si va formando, si separa tosto dal liquido, che a reazione compiuta viene diluito col doppio volume d' acqua. Eliminando l' alcool a b. m., l' apione si separa prima allo stato oleoso, ma ben tosto col raffreddamento si solidifica. Nel liquido alcalino è contenuto, in piccola quantità, il nuovo fenolo, che si prepara poi più copiosamente, sottoponendo l'apione ad una ulteriore riduzione, trattando nuovamente con sodio metallico la sua soluzione in 10 parti d' alcool assoluto. Questo processo può venire ripetuto più volte di seguito, perchè in ogni operazione rimane sempre inalterata gran parte dell'apione impiegato. I liquidi alcalini, che si ottengono in questo modo, vengono trattati con etere, per eliminare l' apione, che vi rimane disciolto, indi acidificati ed estratti nuovamente con etere. La soluzione eterea lascia indietro per svaporamento un liquido oleoso, colorato in bruno, d' odore fenico, che passa fra 250° e 255°. Distillandolo frazionatamente si riesce a separare la parte principale, che bolle a 251-252°.

Il numero degli ossimetili contenuti nel nuovo prodotto, prova che la riduzione ha modificato soltanto il gruppo biossimetilenico,

(1) Gazz. chim. 1888, 144. — Berl. Ber. **21**, 1630.

(2) Ibid. 1888, 145. — Berl. Ber. **21**, 2131.

perchè il composto contiene ancora i due ossimetili dell' apione.

La determinazione di questi ultimi, fatta col metodo di Zeisel, dette i seguenti risultati:

0,2812 gr. di materia dettero 0,8441 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_6H_4O(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	39,59	40,27

Il prodotto di riduzione dell'apione è dunque l' etere dimetilico d'un triossibenzolo. Esso forma un olio denso, che stando a lungo nel miscuglio frigorifero di neve e sale si solidifica, e fonde poi a circa 24°. Con le liscivio concentrate di potassa e di soda forma composti cristallizzati in aghetti, che si sciolgono nell' acqua. Le soluzioni all' aria si colorano in bruno. Trattato con bicromato potassico, in soluzione d'acido acetico glaciale, non dà la reazione del cerulignone.

Noi abbiamo tentato d' ottenere da questo etere metilico il fenolo triatomico libero, ma non siamo riuscìti ad averlo in quantità sufficiente per poterlo identificare con certezza con uno dei tre triossibenzoli conosciuti. Riscaldando l' etere con acido cloridrico concentrato a b. m. in tubo chiuso, si ottiene, con sviluppo di cloruro metilico, una materia in parte carbonizzata, da cui, dopo avere saturato l'acido cloridrico con carbonato sodico, l'etere estrae un composto cristallino, colorato in rossastro, il di cui acetato fonde verso i 166°.

Per caratterizzare maggiormente l' etere derivante dall' apione ne abbiamo preparato

il derivato monoacetilico $\left[C_6H_3\begin{cases}O \,.\, C_2H_3O \\ (OCH_3)_2\end{cases}\right]$, il che dimostra che esso contiene un solo ossidrile libero. — Per preparare l' acetato abbiamo bollito a ricadere 8 gr. del fenolo greggio (p. eb. 250-256°) con 40 gr. d'anidride acetica e 10 d' acetato sodico anidro per 3 ore. Eliminando a reazione compiuta l' eccesso d' anidride a pressione ridotta a b. m., rimane un residuo, che ripreso con acqua e cristallizzato dall' alcool, forma grossi cristalli privi di colore, che fondono a 68°. Noi abbiamo esaminato scrupolosamente i liquidi, rimasti indietro nella purificazione di questo acetato, per

vedere se il fenolo greggio impiegato contenesse diversi composti, ma il prodotto risultò perfettamente omogeneo.

L'acetato dette all'analisi numeri corrispondenti alla formola suindicata:

0,1370 gr. di sostanza dettero 0,3081 gr. di CO_2 e 0,0763 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_4$
C	61,33	61,22
H	6,19	6,12

che venne confermata dalla determinazione degli ossimetili:

0,2512 gr. di sostanza dettero 0,6097 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	32,04	31,64

Qualche tempo fa, W. Will (1) preparò e descrisse gli eteri trimetilici dei triossibenzoli isomeri, e noi abbiamo cercato perciò di valerci dell' etere metilico del nostro composto per vedere se corrispondesse ad uno dei prodotti ottenuti dal Will. Sventuratamente le proprietà dell'etere trimetilico, che ora descriveremo, non coincidono perfettamente con quelle di nessuno dei composti conosciuti.

L' etere trimetilico $[C_6H_3(OCH_3)_3]$ venne preparato riscaldando 5 gr. del fenolo greggio (p. eb. 250-255^0) con 5 gr. di joduro metilico in presenza di 2 gr. di potassa e di 5 cc. d' alcool metilico a b. m.. Il contenuto del tubo, venne distillato, con aggiunta di potassa, in corrente di vapore acqueo e il liquido oleoso, che passa assieme all'acqua, estratto con etere, seccato sul cloruro calcico e distillato frazionatamente. La parte principale bolle a 248^0 ed ha la composizione d'un *trimetossilbenzolo.*

0,2318 gr. di sostanza dettero 0,5470 gr. di CO_2 e 0,1550 gr. di H_2O.

(1) Berl. Ber. **21**, 602.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_9H_{12}O_3$
C	64,35	64,29
H	7,43	7,14

La determinazione degli ossimetili dette numeri abbastanza soddisfacenti, sebbene accennino ad una parziale sostituzione degli idrogeni metinici.

0,1706 gr. di sostanza dettero 0,7025 gr. di AgI.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_3(OCH_3)_3$
$3OCH_3$	54,32	55,33

Gli eteri trimetilici dei triossibenzoli hanno, secondo Will (1), i seguenti punti d'ebollizione e di fusione.

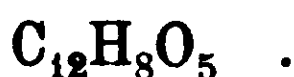
	Trimetilpirogallolo	Trimetilossiidrochinone	Trimetilfloroglucina
punto di fusione	47^0	liquido	$52^0,5$
punto di ebollizione	$235^0,5$	247^0	256^0

Come si vede, il punto di ebollizione dell' etere trimetilico da noi ottenuto coincide con quello del trimetilossiidrochinone, noi però siamo riusciti e fare solidificare il nostro composto, tenendolo a lungo nel miscuglio frigorifero, ed abbiamo trovato che fonde poi a circa 14^0, mentre secondo le osservazioni di W. Will l'etere dell'ossiidrochinone rimarrebbe liquido. Oltre a questa, vi è anche una differenza nel comportamento dei due prodotti, che è assai più rilevante. Will ottenne, trattando l'etere ossiidrochinonico con l' acido nitrico, un composto dinitrico, che foude a 131^0, mentre noi, anche modificando nel modo più svariato le condizioni dell' esperienza, non abbiamo potuto ottenere che una materia non azotata.

Versando per esempio una soluzione di 2,5 gr. di etere trimetilico, sciolto in 10 cc. d' acido acetico glaciale a poco a poco in

(1) Loco citato.

20 cc. d' acido nitrico della densità 1,52, raffreddato a—18°, si ottiene una soluzione bruna, che, per diluizione con acqua a 0°, dà, dopo qualche tempo, un precipitato di piccoli aghi brunastri. — Il prodotto purificato per cristallizzazione dall' acido acetico glaciale e poi dall' etere acetico, forma aghi giallo-brunastri, che incominciano a fondere a 200°, scomponendosi lentamente.

Non contiene azoto ed all' analisi dette numeri, che si avvicinano a quelli richiesti da una formala

$$C_{12}H_8O_5$$

che pubblichiamo con riserva.

0,1252 gr. di materia dettero 0,2834 gr. di CO_2 e 0,0435 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	caloolato per $C_{12}H_8O_5$	trovato
C	62,07	61,73
H	3,45	3,86

Come s'.è detto. anche impiegando un acido nitrico più diluito (d = 1,205) abbiamo ottenuto lo stesso prodotto. Trattando l'etere direttamente, cioè senza solvente, con acido nitrico, si forma con viva reazione principalmente acido ossalico.

Noi non sappiamo davvero spiegarci le differenze fra i nostri risultati e quelli del Will, ma incliniamo a credere che malgrado questa insufficiente corrispondenza di comportamento degli eteri trimetilici, il prodotto da noi ottenuto dall' apione, sia un etere dimetilico dell'ossiidroohinone. Per risolvere la questione sono necessarie ulteriori osservazioni, fatte sopra una grande quantità di materia prima (acido apiolico), che per ora, essendo occupati da altre ricerche, non abbiamo potuto procurarci.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; giugno 1891.

Sopra alcuni derivati dell' etere acetotienonossalico;

memoria di S. SALVATORI.

(*Giunta il 15 luglio 1891*).

I.

L'etere acetotienonossalico o tenoilpiruvico

$$C_4H_3S \, . \, CO \, . \, CH_2 \, . \, CO \, . \, COOC_2H_5 \ ,$$

recentemente scoperto da Angeli (1), può dare origine a numerosi derivati, dei quali l'acido relativo e l'etere tienilisossazolico furono preparati da Angeli stesso. Per l' ulteriore sviluppo della chimica dei composti tiofenici mi è sembrato importante studiare il comportamento dell' etere acetotienonossalico in altre reazioni; la descrizione dei derivati ottenuti forma oggetto della presente memoria.

L'acido acetotienonossalico che fu ottenuto da Angeli per azione dell' acido solforico sull' etere, può essere preparato abbastanza convenientemente saponificando l'etere medesimo con etilato sodico o meglio partendo direttamente dall'acetotienone. Sciolto 2 gr. di sodio metallico in 30 gr. d' alcool assoluto, si riscalda a bagno maria l' etilato prodotto, versandovi allora in una sola volta un misto di gr. 5,3 di acetotienone e gr. 6,5 di etere ossalico; il liquido è mantenuto a una leggera ebollizione, a ricadere per circa mezz'ora. Presto avviene la formazione di grumi solidi gialli, e a poco a poco il liquido diventa pastoso e leggermente s' imbruna. Terminata la reazione si versa la massa pastosa in una larga capsula, e scacciasi a bagnomaria rapidamente tutto l' alcool. La massa granulosa, che resta indietro, viene sciolta nella quantità necessaria d' acqua fredda; la soluzione quindi decomposta con acido acetico e filtrata. Si separano così un po' d' etere tenoilpiruvico, che sempre si forma contemporaneamente all'acido, traccie di alcuni corpi di natura più complessa, e un po' di acetotienone che non ha reagito. Il liquido filtrato, addizionato di acido clori-

(1) Gazz. chim. XXI, vol. 1°, 444.

drico, depone subito l'acido tenoilpiruvico in forma di polvere fina, che trattiene molta acqua, e che è assai difficile asciugar bene alla pompa. Si purifica con alcune cristallizzazioni dall'alcool concentrato, ed infine vien fatto bollire due o tre volte con benzolo o cloroformio, in cui è pochissimo solubile, fino a che questi non rimangono più colorati. Il suo punto di fusione è a 180°; le proprietà di quest'acido e de' suoi sali concordano esattamente con quelle descritte da Angeli per l'acido da lui ottenuto nel modo suaccennato. — Questa maniera di procedere è analoga a quella seguita da E. Brömme e L. Claisen (1) per la preparazione dell'acido benzoilpiruvico o acetofenonossalico. I rendimenti sono buoni e, operando convenientemente, maggiori di quelli indicati dai citati autori.

L'etere acetotienonossalico, che ha servito per le mie esperienze, fu preparato secondo il metodo indicato da Angeli, e presentò tutte le proprietà di quello da lui ottenuto; fonde a 42°; la sua purezza venne confermata dall'analisi.

0,1770 gr. di sostanza diedero 0,3450 gr. di CO_2 e 0,0718 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}SO_4$
C	53,15	53,10
H	4,50	4,42

L'etere acetotienonossalico, come fanno in generale tutti i corpi che contengono l'aggruppamento:

$$— CO . CH_2 . CO —\ ,$$

è capace di formare dei sali; la sua soluzione alcoolica infatti trattata con acetato di rame dà un precipitato cristallino verdechiaro, costituito dal sale ramico dell'etere medesimo. Questo sale è quasi insolubile nell'acqua; pochissimo solubile nell'alcool freddo e poco più nell'alcool caldo. Per liberalo dall'eccesso dell'acetato

(1) Berl. Ber. XXI, 1132.

ramioo impiegato si riscalda con alcool; aggiungendo poi acqua alla soluzione alcoolica si depone quasi interamente in forma fioccosa. Una determinazione di rame diede i risultati seguenti :

0,1980 gr. di sostanza diedero 0,0305 gr. di Cu_2S.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9SO_4)_2Cu$
Cu	12,29	12,31

Aggiungendo ammoniaca concentrata alla soluzione alcoolica dell' etere tenoilpiruvico e stropicciando con una bacchetta le pareti del vaso, si formano minuti cristallini che aumentano per aggiunta di acqua; filtrata e lavata con acqua questa massa cristallina ha un color rosso salmone chiaro. Si ottiene più facilmente ancora il medesimo composto, allorquando la soluzione dell' etere tenoilpiruvico, purissimo, in etere etilico, viene addizionata di ammoniaca alcoolica : immediatamente precipita una polvere cristallina, che è identica a quella ottenuta nell'altro modo. È solubile in alcool, benzolo, etere acetico; insolubile in acqua, etere e ligroina. Scaldata con benzolo o etere acetico, o anche da sola, già a 60-70^0 sviluppa ammoniaca; bollita con acqua rapidamente si decompone; il vapore ha odore spiccato di acetotienone; all'aria rimane per qualche tempo inalterata. Ottenuta dal liquido etereo per filtrazione, e seccata semplicemente all' aria, fonde a 125^0, decomponendosi.

All'analisi fornì numeri abbastanza concordi con quelli richiesti dalla formola :

$$C_{10}H_{16}SN_2O_4 = C_{10}H_{10}SO_4 + 2NH_3 \quad ,$$

tenuto conto della grande instabilità del composto, e specialmente della facilità con la quale perde ammoniaca.

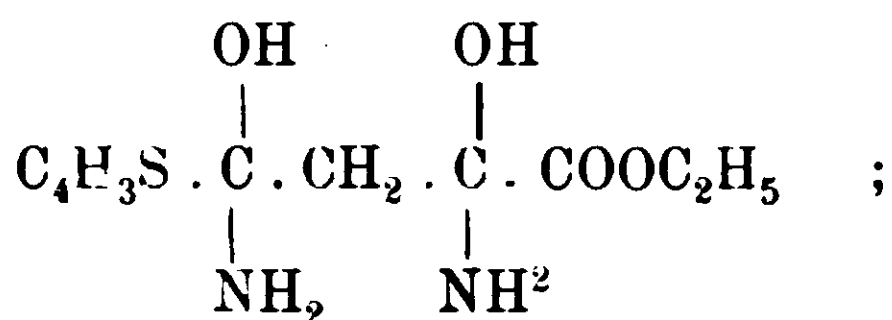
I. 0,1870 gr. di sostanza diedero 0,3160 gr. di CO_2 e 0,0924 gr. di H_2O.

II. 0,3088 gr. di sostanza diedero cc. 16,0 di azoto, misurati alla temperatura di 10^0,5 ed alla pressione di 763,90 mm.

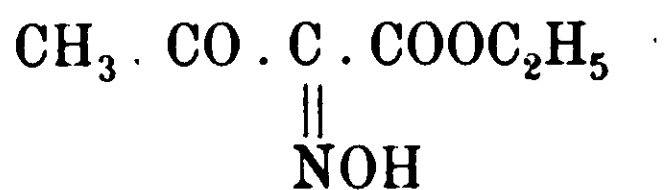
In 100 parti :

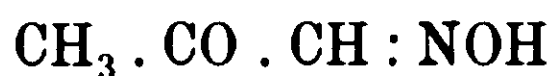
	trovato		calcolato per $C_{10}H_{16}SN_2O_4$
	I.	II.	
C	46,08	—	46,15
H	5,49	—	6,15
N	—	10,24	10,77

Si tratterebbe quindi di un semplice prodotto di addizione di due molecole d' ammoniaca con una di etere tenoilpiruvico. Probabilmente l'unione dell'ammoniaca avviene coi carbonili chetonici, in modo da avere un composto della struttura seguente :

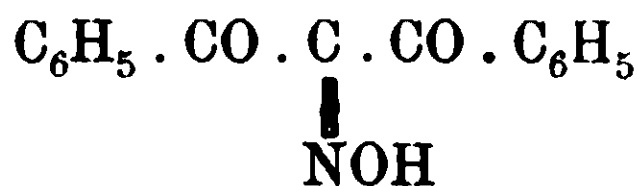
$$C_4H_3S\,.\,\underset{NH_2}{\overset{OH}{C}}\,.\,CH_2\,.\,\underset{NH^2}{\overset{OH}{C}}\,.\,COOC_2H_5 \quad ;$$

la sua costituzione stessa ne spiegherebbe l'instabilità.

È noto come per l' azione dell' acido nitroso sui chetoni, due atomi d'idrogeno di uno dei due gruppi metilici o metilenici prossimi ad un carbonile vengano sostituiti dal residuo =N.OH dell' acido medesimo, formando isonitrosoderivati. Così, ad esempio, V. Meyer (1) ebbe dall'etere acetacetico il prodotto :

$$CH_3\,.\,CO\,.\,\underset{NOH}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}\,.\,COOC_2H_5$$

L. Claisen (2) preparò il nitrosoacetone :

$$CH_3\,.\,CO\,.\,CH:NOH$$

ed in seguito altri composti analoghi; R. De Neufville e H. v. Pechmann (3) ebbero assai di recente il nitrosodibenzoilmetano :

(1) Berl. Ber. X, 2076.
(2) Berl. Ber. XX, 252.
(3) Berl. Ber. XXIII, 3375.

$$C_6H_5 . CO . \underset{\displaystyle NOH}{\overset{}{C}} . CO . C_6H_5$$

Provai anch'io l'azione dell'acido nitroso sull'etere acetotienonossalico, impiegando successivamente i vari metodi proposti per ottenere questi nitrosoderivati.

Operai dapprima seguendo le norme indicate successivamente da Claisen (1), ma tanto dall'etere quanto dall'acido tenoilpiruvico non ottenni alcun risultato. Adottai allora il metodo di V. Meyer (loc. cit.). L' etere tenoilpiruvico fu sciolto in alcool diluito, addizionato di nitrito sodico , acidificando poi con acido acetico, dopo alcune ore la soluzione fu diluita con acqua ed estratta con etere. — L'acido fu sciolto invece in carbonato sodico, addizionato di nitrito sodico, e la soluzione scomposta con acido solforico; anche questa fu poi diluita ed estratta con etere. Dall'evaporazione, a bassa temperatura, degli estratti eterei, si ottenne da entrambi un medesimo prodotto, che si purificò facilmente cristallizzandolo dall' acqua calda. Questo composto sublima inalterato in squame perlacee, e così depurato fonde a 126-126°,5; stropicciato o riscaldato svolge odore simile a quello dell'acido benzoico; con acido solforico e isatina dà fortissima la colorazione azzurra caratteristica dei composti tiofenici. Tutte queste proprietà concordano ad ammettere l' identità del composto ottenuto con l' acido α-tiofenico (2).

La formazione di quest'acido per l'azione dell'acido nitroso sull'etere e sull'acido tenoilpiruvico, quantunque si sia operato sempre a freddo, e impiegato appena un debole eccesso di nitrito, non può trovare altra spiegazione se non nella poca stabilità dolla molecola dell'etere tenoilpiruvico medesimo e dell'acido rispettivo.

II.

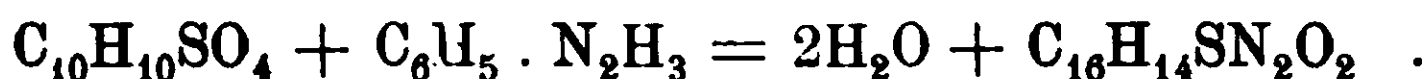
Azione della fenilidrazina.

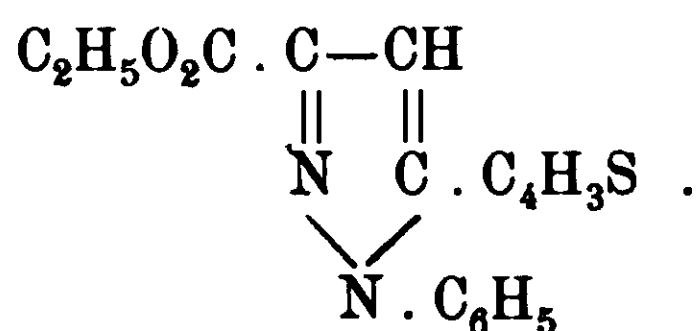
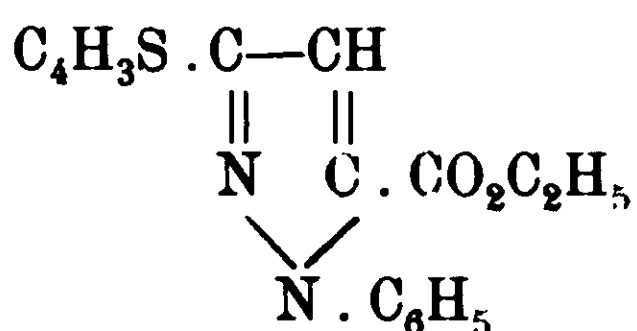
L' etere acetotienonossalico reagisce con una molecola di fenil-

(1) Loc. cit.; Berl. Ber. **22**, 526.

(2) V. Meyer. Die Thiophengruppe, 1888, p. 188.

idrazina con eliminazione di due molecole d' acqua, secondo la reazione seguente:

$$C_{10}H_{10}SO_4 + C_6H_5 . N_2H_3 = 2H_2O + C_{16}H_{14}SN_2O_2 \quad .$$

Evidentemente ha luogo la formazione di un derivato pirazolico, e precisamente dell'*etere tienilfenilpirazolico*. Probabilmente si forma dapprima un monoidrazone il quale, come sempre avviene nei β-dichetoni, non si può isolare per la sua instabilità, e perde subito una molecola d'acqua fornendo il composto pirazolico. A questo possono competere due formolo di struttura diverse a seconda del carbonile cui si è unito il residuo fenilidrazinico:

```
C4H3S . C—CH              C2H5O2C . C—CH
        ||  ||                      ||  ||
        N   C . CO2C2H5             N   C . C4H3S .
         \ /                         \ /
          N . C6H5                    N . C6H5
```

L'etere pirazolico si prepara facendo bollire a ricadere per circa un' ora, quantità equimolecolari di etere tenoilpiruvico e di fenilidrazina sciolti in poco acido acetico; trascorso questo tempo si versa il liquido in molta acqua fredda. Agitando con una bacchetta, il liquido lattiginoso a poco a poco depone in forma cristallina l' etere pirazolico formatosi. Si purifica cristallizzandolo alcune volte dall'alcool diluito: puro, forma bei prismi incolori, e fonde a 81°.

L'analisi diede numeri concordanti con la formola $C_{16}H_{14}SO_2N_2$.

0,1803 gr. di sostanza diedero 0,4240 gr. di CO_2 e 0,0810 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{14}SN_2O_2$
C	64,13	64,43
H	4,99	4,70

È solubilissimo nell' alcool e nella maggior parte degli ordinari solventi; è poco solubile nell' etere di petrolio; insolubile affatto nell'acqua.

Lo studio cristallografico di questa sostanza fu eseguito dal

chiarissimo Dott. G. B. Negri, il quale ebbe la gentilezza di comunicarmi i seguenti risultati :

Sistema cristallino : monoclino.

Costanti più probabili (1) : $a : b : c = 1,1770 : 1 : 0,7162.$

$\beta = 64^0,10'.$

Formo osservate : (100), (010), (001), (110), (101), riunite costantemente in una sola combinazione.

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti :

Angoli	Misurati		Calcolati	n	Diff.
	Limiti	Medie			
100 : 1 0 0	46°,19' — 47°,08'	46°,39'	46°,39'	7	—
100 : 1 0 1	40,,20 — 41 ,00	40 ,47	40 ,46	10	1'
101 : 0 0 1	23 ,13 — 23 ,33	23 ,21	23 ,24	6	— 3
110 : 0 1 0	42 ,26 — 43 ,39	43 ,15	43 ,21	6	— 6
001 : $\bar{1}$ 0 0	115 ,45 —115 ,50	115 ,48	115 ,50	4	— 2
110 : 1 0 1	58 ,09 — 59 ,12	58 ,29	58 ,40	5	—11
110 : 0 0 1		72 ,50	72 ,36	7	14
100 : 0 1 0	89 ,57 -- 90 ,11	90 ,03	90 ,00	6	3
001 : 0 1 0		90 ,05	90 ,00	1	5
010 : 1 0 1	89 ,52 — 90 ,05	90 ,01	90 ,00	6	1

L'errore medio fra osservazione e calcolo è

$\mu = 4'55''.$

(1) Le costanti sono state calcolate col metodo dei minimi quadrati, partendo da tutti gli angoli osservati.

Mentre per gli altri quattro calcoli si ha avuto rispettivamente:

$\mu_{I} = 6' \ 12''$ $\mu_{III} = 6' \ 37''$

$\mu_{II} = 5' \ 50''$ $\mu_{IV} = 6' \ 20''$

Cristalli incolori allungati nel senso di (001), laminari ora secondo (100), ora secondo (010). Le facce predominanti sono quelle di (100), (010); mentre le facce delle altre forme sono generalmente subordinate. Sovente le facce riflettono immagini multiple. La forma (110) presenta facce di sviluppo assai variabile, anche nello stesso cristallo, e talvolta tanto ridotte che riescono percettibili appena se osservate con la lente. Nella maggior parte dei cristalli le facce di (001) dominano su quelle di (101) però v' hanno dei cristalli in cui le ultime dominano sulle prime.

Su (100) notasi costantemente estinzione parallela a (001). Attraverso (100) si scorge un asse ottico quasi nel centro del campo visivo. Su (010) un piano di massima estinzione forma a luce bianca con *c* verso —*a* un angolo di 41°,30'.

Saponificato fornisce facilmente l' acido rispettivo. La soluzione calda dell'etere pirazolico in alcool viene decomposta con potassa acquosa, e scaldata qualche minuto affinchè la reazione sia completa; scacciato l'alcool si aggiunge acqua in quantità sufficiente per tener disciolto a freddo il sale alcalino dell' acido formatosi. Il liquido, ben raffreddato, per aggiunta d'acido cloridrico depone subito in forma fioccosa l'*acido tienilfenilpirazolico,* che si purifica poi con alcune cristallizzazioni dall' alcool diluito. Non contiene acqua nè alcool di cristallizzazione; fonde a 195°; scaldato un poco al disopra della temperatura di fusione si decompone svolgendo bolle gassose. Eseguii una determinazione di solfo impiegando il metodo di Carius con una recente modificazione introdottavi da Angeli, cioè aggiungendo all'acido nitrico alcune goccie di bromo; scaldai in tubo chiuso a 200°, per 5 ore; la sostanza è assai resistente all'azione dell'acido nitrico impiegato da solo.

0,2382 gr. di sostanza diedero 0,2030 gr. di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}SN_2O_2$
S	11,70	11,85

Preparai anche il sale argentico aggiungendo alla soluzione neutra ammoniacale dell'acido una soluzione neutra di nitrato d'argento. Si ottiene un precipitato caseoso bianco che, raccolto su filtro, vien lavato completamente con acqua. Una determinazione d'argento fornì i risultati seguenti:

0,1488 gr. del sale diedero 0,0425 gr. di Ag metallico.

In 100 parti

	trovato	calcolato per $C_{14}H_9AgSN_2O_2$
Ag	28,57	28,64

La soluzione del sale ammonico fornisce con le soluzioni metalliche le seguenti reazioni:

Nitrato d'argento: precipitato caseoso bianco, solubile nell'ammoniaca,

Solfato di rame; precipitato verdastro, solubile nell' ammoniaca,

Cloruro mercurico: precipitato bianco, solubile nell' ammoniaca,

Acetato di zinco: precipitato bianco, solubile nell'ammoniaca,

Acetato di piombo, neutro e basico: precipitato bianco,

Cloruro di bario: precipitato bianco cristallino,

Cloruro ferrico: precipitato bianco rossastro.

Anche l' acido pirazolico fu studiato cristallograficamente dal Dott. Negri.

Sistema cristallino: triclino.

$$a : b : c = 1,7455 : 1 : ?$$

$$A = 70^{0},47'.$$
$$B = 118,46.$$
$$C = 93,06.$$

Forme osservate: (100), (010), (001), (110).

Angoli	Misurati		Calcolati	N
	limiti	medie		
$100:0\bar{1}0$	82°,34′—82°,50′	82°,45′	—	6
$100:001$	60 ,29 —60 ,39	60 ,33	—	6
$001:0\bar{1}0$	69 ,33 —69 ,58	69 ,44	—	4
$100:110$	—	63 ,40	—	1
$110:010$	—	33 ,46	33°,35′	1
$110:001$	—	92 ,06	92 ,13	1

Le pinacoidi (100), (010), (001) sono pressochè di uguale estensione, mentre la (110) presenta facce assai subordinate che risplendono al goniometro generalmente con bagliore appena percettibile; in un solo cristallo fu incontrata una faccia sufficientemente estesa che diede un'immagine semplice e netta.

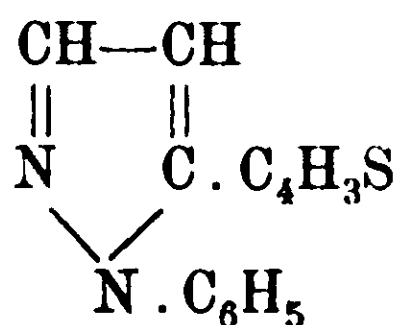
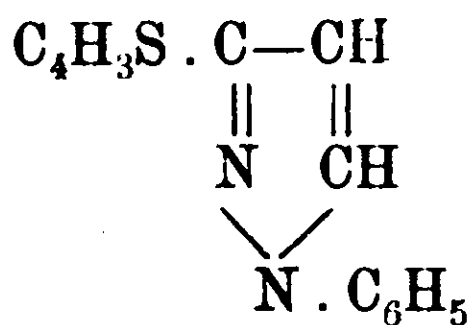
Per quante volte sia stata ricristallizzata la sostanza non s'ebbero mai cristalli con altre facce per potere determinare le costanti cristallografiche al completo.

Sfaldatura non osservata.

Su tutte le faccie si nota costantemente estinzione obliqua.

I cristalli dopo un'ora circa, estratti dal solvente, si appannano diventando bianchicci.

L'acido tienilfenilpirazolico, scaldato alquanto al disopra del suo punto di fusione, perde anidride carbonica e fornisce il *tienilfenilpirazolo* corrispondente. Anche a questo corpo possono spettare due diverse formole di struttura;

$$\begin{array}{ccc} C_4H_3S\,.\,C & - & CH \\ \| & & \| \\ N & & CH \\ & \diagdown\diagup & \\ & N\,.\,C_6H_5 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH & - & CH \\ \| & & \| \\ N & & C\,.\,C_4H_3S \\ & \diagdown\diagup & \\ & N\,.\,C_6H_5 & \end{array}$$

Per ottenere il tienilfenilpirazolo si distilla l'acido pirazolico in piccole stortine, scaldando a bagno di lega metallica o ancor me-

glio con precauzione a fiamma diretta, a porzioni di circa 1 gr. per volta. Poco dopo che l' acido è fuso avviene vivo sviluppo gassoso; quindi, innalzando la temperatura, distilla un olio di bellissimo colore giallo d' oro, che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina giallo-chiara. Si purifica abbastanza bene cristallizzandolo due o tre volte dall'alcool diluito; se conservasse ancora un po' della tinta giallastra può decolorarsi con nero animale. Si ottiene così cristallizzato in aghi bianchissimi; fonde a 54° e distilla inalterato al disopra di 300. I risultati di una determinazione d'azoto conducono alla formola $C_{13}H_{10}SN_2$.

0,2423 di sostanza fornirono cc. 25,6 di azoto, misurati alla temperatura di 12°,8 ed alla pressione di 754,40 mm..

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}SN_2$
N	12,55	12,38

È solubilissimo in alcool, etere, benzolo, etere acetico; poco in etere di petrolio; è un po' solubile anche nell' acqua. Si scioglie negli acidi minerali concentrati e per aggiunta d'acqua riprecipita per intero inalterato. Con acido solforico concentrato e bicromato potassico, come pure con acido solforico e isatina non dà nessuna reazione colorata. Dà però la reazione di Knorr dei pirazoli; aggiungendo alla sua soluzione alcoolica un pezzettino di sodio e riscaldando, indi acidificando con acido cloridrico, per aggiunta di una goccia di bicromato si ottiene una magnifica colorazione azzurro-violacea.

Per le sue proprietà questo composto si rassomiglia al fenilpirazolo ottenuto da Balbiano (1) e che fonde a 11°,5, e molto più al difenilpirazolo preparato da C. Beyer e L. Claisen (2), che fonde a 56° e bolle inalterato verso 335°.

Il tienilfenilpirazolo è una base terziaria; e come tale addiziona i joduri alcoolici. — Preparai il *jodoetilato*

$$C_{13}H_{10}SN_2 . JC_2H_5$$

(1) Gazz. chim. XVII, 177.

(2) Berl. Ber. XX, 2178.

scaldando a 100°, almeno per 8 ore, in tubo chinso, il pirazolo con la quantità calcolata, o un leggero eccesso, di joduro d' etile. Dopo questo tempo si osservano sulle pareti del tubo splendidi cristallini incolori del jodetilato formatosi. Si lava il contenuto del tubo con etere, e così pure i cristalli polverizzati, per asportare le ultime traccio di joduro d' etile e di jodio liberatosi. Si purifica poi il jodoetilato cristallizzandolo una o due volte dall'acqua calda; per raffreddamento forma bei prismi incolori. Fonde a 173-174° ; non ne ebbi però in quantità sufficiente per poterne eseguire un'analisi.

Il tienilfenilpirazolo forma pure un *cloroplatinato* :

$$(C_{13}H_{11}SN_2)_2PtCl_6 \quad ,$$

che si ottiene sciogliendo il pirazolo purissimo in acido cloridrico fumante, ed aggiungendo una soluzione cloridrica di cloruro di platino. Si separano immediatamente fiocchi di color giallo arancio cupo, che, raccolti su filtro, vengono lavati bene con acido cloridrico concentrato. Da una determinazione di platino si ebbe :

0,1978 gr. di sostanza diedero 0,0444 gr. di Pt metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{13}H_{11}SN_2)_2PtCl_6$
Pt	22,45	22,62

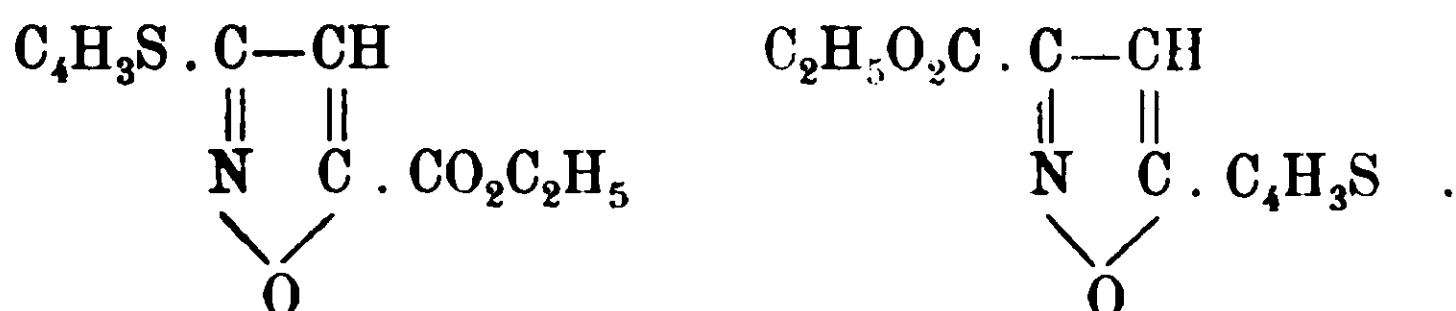
III.

Azione dell' idrossilammina.

L' etere acetotienonossalico reagisce con una molecola d' idrossilammina in modo analogo come con la fenilidrazina; per eliminazione cioè di due molecole di acqua si forma l'etere tienilisossazolico, che può considerarsi come l'anidride interna di una monossima. Questo etere fu già preparato da Angeli (1) ; e ad esso pure

(1) Gazz. chim. XXI, vol. 1°, 447.

possono spettare due formole di costituzione, secondo la posizione del residuo ossimico :

```
C4H3S . C—CH              C2H5O2C . C—CH
        ||   ||                    ||   ||
        N    C . CO2C2H5           N    C . C4H3S  .
         \  /                       \  /
          O                          O
```

Quest' etere facilmente si saponifica fornendo l' acido corrispondente. Si scalda per qualche minuto la soluzione alcoolica dell' etere con potassa ; scacciato poi l' alcool si diluisce con acqua ; il liquido raffreddato viene addizionato d' acido cloridrico , il quale precipita immediatamente l' acido isossazolico. Questo si purifica con ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito; se conservasse una leggera tinta giallastra può esser decolorato per mezzo di un trattamento con nero animale ; si ottiene pure abbastanza bene dal benzolo in cui è poco solubile. Fonde decomponendosi a 177°. È solubilissimo in alcool , etere , etere acetico ; un po' meno nel benzolo , pochissimo nell' etere di petrolio ; si scioglie abbastanza nell'acqua calda e sensibilmente anche nella fredda. I risultati di una determinazione d'azoto conducono alla formola $C_8H_5SNO_3$.

0,2380 gr. di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto misurati alla temperatura di 9°,6 ed alla pressione di 755,0 mm..

In 100 parti :

	trovato	Calcolato per $C_8H_5SNO_3$
N	7,19	7,18

Preparai anche il sale argentico aggiungendo alla soluzione ammoniacale neutra dell' acido una soluzione neutra di nitrato di argento. Si ebbe un precipitato bianco fioccoso, che fu raccolto su filtro, lavato bene con acqua, e poscia analizzato.

0,1429 gr. di sale diedero 0,0510 di Ag metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_4AgSNO_3$
Ag	35,69	35,76

La soluzione del sale ammonico con le soluzioni dei sali metallici dà le reazioni seguenti :

Nitrato d' argento : precipitato bianco fioccoso , solubile io ammoniaca.

Solfato di rame : precipitato azzurro chiaro , solubile in ammoniaca.

Acetato di piombo, neutro e basico : precipitato bianco.

Cloruro mercurico : precipitato bianco cristallino.

Cloruro di bario : precipitato bianco cristallino abbastanza solubile nell'acqua calda.

Cloruro ferrico : precipitato bianco rossastro.

Solfato di zinco : non precipita.

„ di magnesio : non. precipita.

È noto che mentre gli α- e i γ-dichetoni forniscono ossime e idrazoni, i β-dichetoni reagiscono con l' idrossilammina formando gli isossazoli, e con la fenilidrazina dando i pirazoli; i quali possono considerarsi come le anidridi rispettivamente di una monossima e di un monoidrazone. Come non si conoscono i monoidrazoni (1), così non si conoscevan finora le monossime dei β-dichetoni e degli acidi β-dichetonici (2). Era importante quindi tentare di ottenere queste monossime, e vedere se la poca loro stabilità fosse la ragione della produzione esclusiva di isossazoli finora osservata.

All'etere tenoilpiruvico, sciolto in alcool diluito, aggiunsi cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico fino a reazione alcalina; e lasciai in riposo per alcune ore. Dopo questo tempo versando il liquido in un eccesso d'acqua fredda, e acidificando con acido cloridrico, non tardano a separarsi goccioline oleose che si depongono in fondo al vaso. Quest' olio lasciato a sè per qualche tempo, e posto anche in un misto refrigerante, non accennava a solidificarsi.

(1) Non si conoscono idrazoni preparati con idrazine primarie; si ottengono invece con idrazine secondarie asimmetriche , perchè naturalmente non v' è più campo all'eliminazione della molecola d' acqua per formare il pirazolo relativo (V. ad esempio Kohlrausch, Lieb. Ann. **253**, 15).

(2) Ceresole (Ber. XVII , 812) credeva di aver ottenuto la monossima del benzoilacetone; ma come dimostrarono L. Claisen e O. Lowann (Ber. **21**, 1149) essa non è altro che il fenilmetilisossazolo.

Dopo alcuni giorni s' indurì in parte; e verso il fondo la massa del liquido era cosparsa di cristalli aghiformi incolori che furono riconosciuti essere etere tienilisossazolico. Probabilmente l' ossima che si era formata è liquida, e col tempo si anidrifica cangiandosi nel relativo isossazolo. Aggiungendo all' olio, separato dall' acqua e seccato, anidride acetica non si ebbe alcun prodotto cristallino. Aggiungendo cloruro d'acetile e poi svaporando l' eccesso di questo, si osserva che tutta la sostanza è trasformata in etere tienilisossazolico.

Le medesime ricerche furono eseguite per confronto anche sull'etere benzoilpiruvico; ma si ebbero gli stessi identici risultati.

Ossima dell'acido tenoilpiruvico.

Non avendo potuto isolare l' ossima dell' etere tenoilpiruvico, che probabilmente è liquida, cercai preparare quella dell' aoido tenoilpiruvico. Dopo vari tentativi giunsi infatti ad ottenerla nel modo seguente. Sciolto l'acido tenoilpiruvico in un leggero eccesso di carbonato sodico, vi si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato d' idrossilammina pure disciolta in carbonato sodico; il volume del miscuglio dev' essere regolato in modo che per ogni gramma di acido vi siano circa 30-40 cc. di liquido. Si lascia in riposo in un luogo fresco per 5-6 ore; dopo il qual tempo l'ossima è formata. Acidificato il liquido con acido cloridrico in leggerissimo eccesso, l'ossima si separa in forma di minuti cristalli: dopo un paio d'ore la separazione è completa. Si ottiene così abbastanza pura e siccome è difficile purificarla, conviene partire da prodotti purissimi. Il rendimento è assai soddisfacente.

Questa sostanza è molto instabile, e tende a perdere una molecola d' acqua per dare l' acido tienilisossazolico corrispondente. Solubile negli ordinari solventi, sciogliendola a caldo in essi, per raffreddamento si separa un misto di ossima e di acido isossazolico; così dall' acqua calda cristallizza magnificamente in bei cristalli aciculari, ma in parte è già anidrificata; lasciata qualche giorno nel vuoto si anidrifica pure parzialmente; all' aria invece resta per lungo tempo inalterata. Si ottiene priva di acido isossazolico, ed allo stato di sufficiente purezza, lasciando svaporare spontaneamente la sua soluzione eterea preparata a freddo, e

raccogliendo i primi cristalli prismatici che si vanno separando. In questo modo purificata fonde costantemente a 110-112^0, decomponendosi. L'anidride acetica non forma un derivato acetilico; bensì la cangia a poco a poco, per disidratazione, nell'acido isossazolico. Questa anidrificazione avviene quasi istantaneamente facendo agire sulla soluzione eterea dell'ossima il cloruro d'acetile; per evaporazione del solvente si ottengono bei cristalli formati dall'acido tienilisossazolico.

Dell'anilisi del prodotto ottenuto dall'etere si ottennero numeri, che corrispondono a quelli richiesti da un idrato dell' ossima, la quale trattiene una molecola d'acqua unita chimicamente.

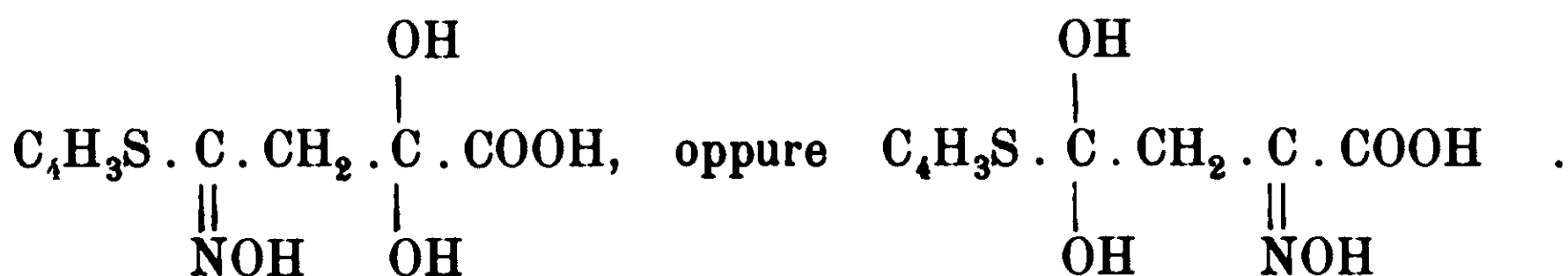
I. 0,1262 gr. di sostanza diedero 0,1912 gr. di CO_2 e 0,0540 gr. di H_2O.

II. 0,1697 gr. di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto, misurati alla temperatura di 14^0,7 ed alla pressione di 760,60 mm..

In 100 parti :

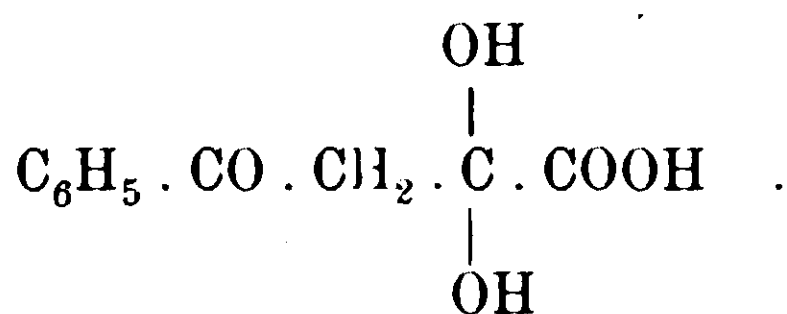
	trovato		calcolato	calcolato
	I.	II.	per $C_8H_7SNO_4$	per $C_8H_7SNO_4 + H_2O$
C	41,32	—	45,70	41,56
H	4,75	—	3,29	3,94
N	—	6,18	6,59	6,06

A quest'ossima, e così pure al suo idrato, possono spettare due formolo di costituzione diverse; l'idrato sarà quindi :

$$C_4H_3S \, . \, \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \, . \, CH_2 \, . \, \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} \, . \, COOH, \quad \text{oppure} \quad C_4H_3S \, . \, \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} \, . \, CH_2 \, . \, \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \, . \, COOH \; .$$

La formazione di quest' idrato, stabile alla temperatura ordinaria, non è strana; anche E. Brömme e L. Claisen (1) avendo preparato l' acido benzoilpiruvico e seccatolo semplicemente all' aria,

(1) Berl. Ber. XXI, 1132.

l' obbero in forma di monoidrato, la cui costituzione spiegano con la formola :

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{C}} . COOH$$

È importante notare che l'acido tienilisossazolico, che si ottiene per anidrificazione dell'ossima, è identico pel suo punto di fusione e per tutte le altre proprietà all'acido che si prepara per saponificazione dell' etere isossazolico, o anche direttamente dall' acido tenoilpiruvico. Ciò dimostra che, in qualunque modo l' idrossilammina agisca , è sempre il medesimo carbonile quello che vi si combina , mentre l' altro assume probabilmente la forma desmotropica ossidrilica.

Cianacetotienone.

Era importante determinare la costituzione di quest' ossima cioè constatare se l'idrossilammina si fosse unita al carbonile vicino al nucleo fenociclico, oppure al carbonile più lontano : stabilita la costituzione dell' ossima veniva chiarita per conseguenza anche quella dell'acido isossazolico che ne deriva. A tal uopo eseguii la distillazione dell'acido isossazolico e quest' operazione mi condusse infatti alla risoluzione del problema.

L'acido tienilisossazolico scaldato per qualche tempo alla temperatura di fusione sobbolle perdendo anidride carbonica, e ad un certo punto deflagra abbastanza vivamente svolgendo densi fumi bianchi, e trasformandosi in un liquido nerastro, che col raffreddamento accenna a cristallizzare. Bollendo con acqua questo residuo, si ottiene un liquido colorato in bruno, il quale ridotto a piccolo volume, depone una piccola quantità di una sostanza cristallina molto colorata e difficile a purificarsi. Riuscii peraltro a preparare questa sostanza cristallina in maggior copia, anzi con rendimento quasi quantitativo, operando nel seguente modo. Si fonde in tubi d' assaggio l'acido isossazolico in quantità non maggiore di 2 a 3 centigrammi per volta; lo sviluppo dell'anidride carbonica avviene tranquillamente, ma termina sempre con una leggera deflagrazione;

i fumi biancastri prodotti si condensano interamente sulle pareti fredde del. tubetto.

Il prodotto vien trattato nei tubi medesimi con una soluzione diluita di carbonato sodico, in quantità poco più che sufficiente per scioglierlo e il miscuglio dei liquidi provenienti da tutte le singole operazioni, riuniti assieme, si filtra. La soluzione contiene il composto cercato in forma di combinazione sodica; raffreddata, e acidificata con acido cloridrico depone immediatamente una polvere cristallina brunastra, che viene cristallizzata una prima volta dall' acqua. Per purificarla ulteriormente si può decolorarla con nero animale, ma con molta precauzione, poichè un eccesso di nero o un prolungato riscaldamento può distruggerne gran parte, oppure cristallizzarla ripetutamente da alcool diluito. Si ottiene così in squame lucentissime incolore; fonde a 137°, e non si decompone anche se viene riscaldata al disopra di 200°.

All' analisi diede numeri che conducono alla formola empirica C_7H_5SON.

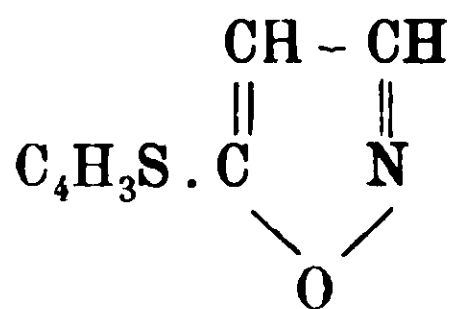
I. 0,1430 gr. di sostanza diedero 0,2908 gr. di CO_2 e 0,0447 gr. di H_2O.

II. 0,1411 gr. di sostanza diedero cc. 11,4 d' azoto, misurati alla temperatura di 20°,0 ed alla pressione di 757, 55 mm..

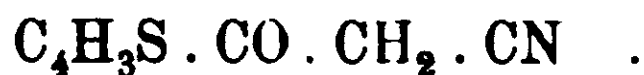
In 100 parti :

	trovato		calcolato per C_7H_5SON
	I.	II.	
C	55,46	—	55,63
H	3,47	—	3,31
N	—	9,42	9,27

Questa composizione può spettare a due composti : tanto al tienilisossazolo :

```
         CH - CH
         ||    ||
C4H3S . C     N
          \  /
           O
```

che si dovrebbe formare direttamente dall' acido tienilisossazolico

per eliminazione di anidride carbonica, quanto al cianacetotienone

$$C_4H_3S \, . \, CO \, . \, CH_2 \, . \, CN \quad .$$

Tutto però porta a credere che si tratti di quest' ultima sostanza. Le sue proprietà infatti corrispondono a quelle del cianacetofenone, il composto analogo della serie benzolica. Solubile facilmente in acqua calda, ne cristallizza per raffreddamento in magnifici aghi incolori; si scioglie a freddo interamente e facilmente negli alcali, ed anche nei carbonati alcalini senza produrre in questi effervescenza; da queste soluzioni gli acidi lo riprecipitano inalterato. Anche il punto di fusione piuttosto elevato esclude che si tratti di un tienilisossazolo. Infatti l'analogo fenilisossazolo, recentemente preparato da L. Claisen e R. Stock (1), fonde a 22-23°, e resta liquido e temperatura ordinaria; mentre il cianacetofenone fonde a 81°,5. È quindi da ritenersi che la sostanza da me ottenuta per tutte le sue proprietà sia il cianacetotienone.

Ossima dell'acido benzoilpiruvico.

Per avere qualche altra prova che servisse a chiarire la natura dei composti ora descritti, eseguii analoghe esperienze nella serie benzolica. L' etere benzoilpiruvico reagisce con l' idrossilammina formando l'etere fenilisossazolico, che per saponificazione dà l'acido corrispondente : quest' ultimo si può anche avere dall' acido benzoilpiruvico per azione diretta dell'idrossilammina. Entrambi questi composti furono già preparati da Angeli ; un' ossima però non ne era ancora stata ottenuta.

Preparai l' ossima dell' acido benzoilpiruvico nell' identico modo seguito per quella dell' acido tenoilpiruvico. Soltanto, la durata della digestione della soluzione alcalina dell' acido con l' idrossilamina fu limitata a circa 3 ore : lasciando il liquido a sè più a lungo, l'ossima formatasi si anidrifica già in seno al liquido; e se il riposo è prolungato per 15-18 ore si osserva la formazione di grumi biancastri formati dal sale sodico assai poco solubile dell' acido fenilisossazolico. Gli stessi agenti che alterano l' ossima dell'acido tenoilpiruvico, ed in ispecial modo il calore e gli acidi,

(1) Berl. Ber. XXIV, 130.

anidrificano questa ancor più rapidamente ; così resiste meno ad una prolungata essiccazione nel vuoto. Per purificarla conviene anche in questo caso ricorrere all' evaporazione spontanea della soluzione eterea : si ottiene in bei cristalli prismatici che ricordano per il loro aspetto quelli dell'altra ossima. Fonde a 98-100° decomponendosi.

L'analisi condusse a numeri richiesti da un monoidrato dell'ossima medesima.

0,1326 gr. di sostanza diedero 0,2598 gr. di CO_2 e 0,0660 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_4$	calcolato per $C_{10}H_9NO_4 + H_2O$
C	53,37	57,97	53,33
H	5,53	4,39	4,89

Il cloruro d' acetile nella soluzione eterea dell' ossima non fornisce derivato acetilico, ma l'anidrifica rapidamente : per evaporazione del solvente si ottengono cristalli prismatici che sono l'acido fenilisossazolico puro. Scaldando l' ossima da sola alquanto al disopra del suo punto di fusione sobbolle vivamente per eliminazione d' acqua e fornisce l' acido isossazolico rispettivo. In questo caso pure è interessante osservare come l' acido fenilisossazolico ottenuto per anidrificazione dell' ossima, sia identico perfettamente a quello avuto per altra via da Angeli ; quindi anche nell' acido benzoilpiruvico è sempre il medesimo carbonile che reagisce con l' idrossilammina.

Cianacetofenone.

Per determinare la costituzione di quest' ossima e dell' acido isossazolico che ne deriva , analogamente a quanto feci per l' ossima dell' acido tenoilpiruvico e per l' acido tienilisossazolico, eseguii la distillazione dell'acido fenilisossazolico.

Scaldando quest' acido al disopra della sua temperatura di fusione, si nota vivo sviluppo di anidride carbonica ; quando questo svolgimento è quasi terminato, avviene una leggera deflagrazione

con produzione di abbondanti fumi bianchi che si possono condensare in un vaso freddo. Nel recipiente in cui fu eseguito il riscaldamento rimane un olio colorato in bruno, che non tarda molto a rapprendersi in una massa cristallina giallo-rossastra. Il composto che si forma, in modo tutto analogo a quello ottenuto dall'acido tienilisossazolico, è meno alterabile di quest'ultimo; anche impuro, appena preparato, si può distillare senza alterazione visibile. Ciò permette d' impiegare in ogni operazione una maggior quantità di acido isossazolico, fino a circa mezzo gramma per volta: la preparazione resta così di molto abbreviata e assai più comoda.

Il contenuto dei tubi o delle stortine, che hanno servito per la distillazione, viene disciolto in una soluzione diluita di carbonato sodico, evitando di avere in complesso un troppo grande volume di liquido. Filtrando per separare un po' di materia resinosa, si ottiene una soluzione poco colorata, dalla quale, dopo raffreddamento, per acidificazione con acido cloridrico si separano lentamente aghetti cristallini del nuovo composto. Questo si purifica assai bene cristallizzandolo varie volte dall' acqua bollente. Fonde a 81°,5.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola C_9H_7NO.

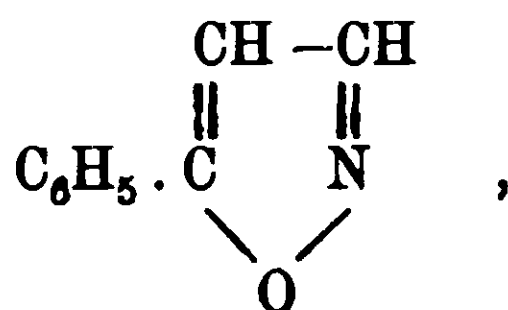
I. 0,1265 gr. di sostanza diedero 0,3460 gr. di CO_2 e 0,0592 gr. di H_2O.

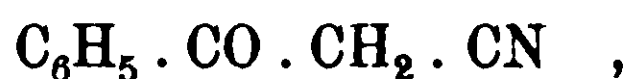
II. 0,1370 gr. di sostanza diedero cc. 11,6 di azoto, misurati alla temperatura di 18°,5 ed alla pressione di 756,70 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C_9H_7NO
	I.	II.	
C	74,59	—	74,48
H	5,20	—	4,83
N	—	9,91	9,66

Anche in questo caso alla formola trovata corrispondono due composti diversi: il fenilisossazolo:

```
         CH —CH
         ||    ||
C6H5 . C     N    ,
          \  /
           O
```

già preparato da L. Claisen e R. Stock (1), che fonde a 22-23^0, e che è assolutamente da eliminarsi per le sue proprietà affatto differenti da quelle del composto da me ottenuto: oppure il *cianacetofenone*,

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CN \quad ,$$

preparato per la prima volta da A. Haller (2), e più di recente, assieme al fenilisossazolo, da Claisen e R. Stock (loc. cit.). La sostanza ora descritta è infatti perfettamente identica al cianacetofenone, nel suo punto di fusione (Haller veramente dà 80^0,5; Claisen 80-81^0) e in tutte le altre proprietà. È solubile nell'acqua calda e sensibilmente anche nella fredda; nelle soluzioni alcaline, anche diluite, si scioglie già a freddo, e gli acidi ne lo riprecipitano.

L'identità del metodo seguito per ottenere tanto il cianacetotienone quanto il cianacetofenone, e dei fenomeni che accompagnano la reazione, dimostrano la perfetta analogia di costituzione dell'ossima dell'acido tenoilpiruvico con quella dell'acido benzoilpiruvico, e degli acidi isossazolici corrispondenti. Tutto ciò serve a confermare che il composto, ottenuto distillando l'acido tienilisossazolico, è veramente il cianacetotienone (3).

La formazione del cianacetotienone e del cianacetofenone dagli acidi tienilisossazolico e fenilisossazolico, stabilisce in modo irrefutabile la costituzione di questi composti e delle ossime relative dalle quali derivano. Resta così dimostrato che il secondo carbonile, cioè il più lontano dal nucleo fenociclico, è quello che reagisce con l'idrossilammina; mentre l'altro assume probabilmente la forma

(1) Berl. Ber. XXIV, 130.

(2) Comptes rendus, **101**, 1270; Bull. **48**, 23.

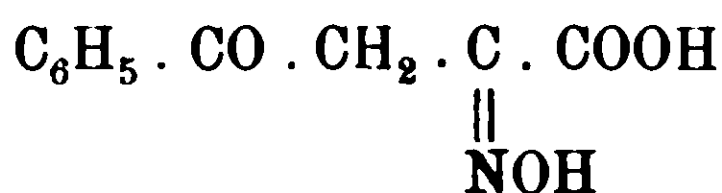
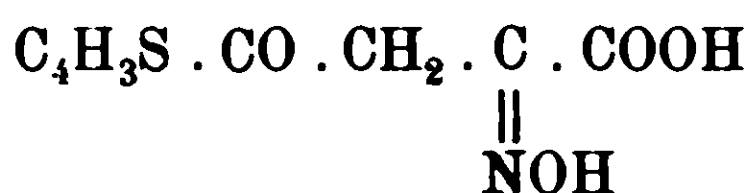
(3) La semplicità delle reazioni ohe servirono a preparare il cianacetofenone e il cianacetotienone, possono servire ad ottenere questi corpi con facilità e senza molta spesa direttamente dall'acetotienone e datl'acetofenone: infatti i rendimenti che si hanno nelle successive operazioni che si eseguiscono per prepararli sono assai soddisfacenti.

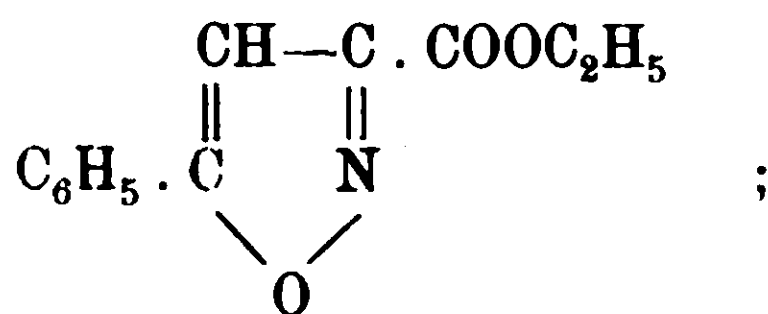
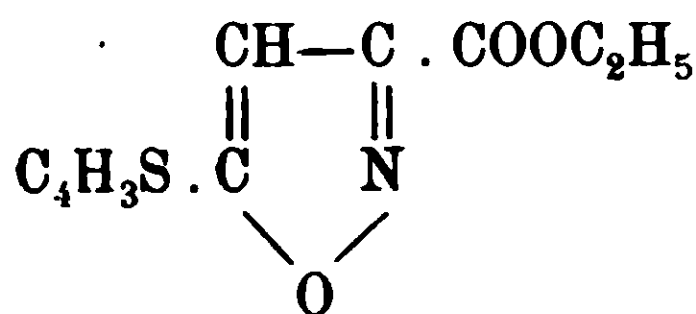
ossidrilica. Come tutti i β-dichetoni, anche gli acidi β-dichetonici reagiscono ordinariamente secondo la formola di struttura:

$$R \,.\, C(OH) : CH \,.\, CO \,.\, COOH \quad ;$$

la presenza dell'ossidrile spiega la facilità d' anidrificazione delle monossime che ne derivano.

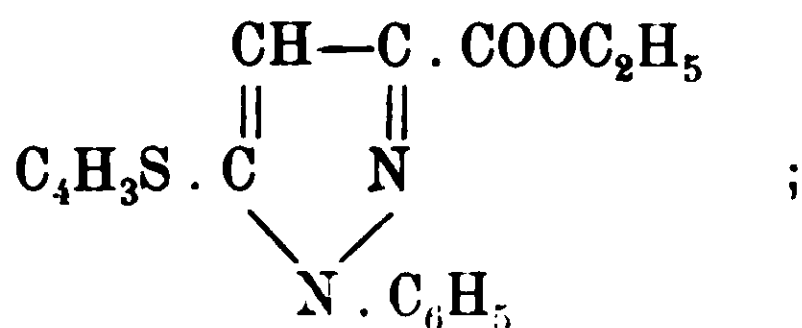
Alle ossime dell' acido tenoilpiruvico e benzoilpiruvico spettano quindi le formolo di struttura seguenti:

$$\begin{array}{c} C_4H_3S \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \,.\, COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \,.\, COOH \end{array}$$

oppure le forme ossidriliche corrispondenti. Gli eteri isossazolici avranno la costituzione:

$$\begin{array}{rcl} & CH - C \,.\, COOC_2H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_4H_3S \,.\, & C \quad\quad N & \\ & \diagdown \;\; \diagup & \\ & O & \end{array} \quad , \quad \begin{array}{rcl} & CH - C \,.\, COOC_2H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_6H_5 \,.\, & C \quad\quad N & \\ & \diagdown \;\; \diagup & \\ & O & \end{array} \quad ;$$

e analoga sarà quella degli acidi relativi.

In modo analogo si comporta l' etere pirroilpiruvico rispetto all'anilina; Angeli (1) infatti riuscì a dimostrare essere il secondo carbonile quello che prende parte alla reazione.

Si può ammettere con molta probabilità che anche i pirazoli, che si formano per azione della fenilidrazina e che si possono considerare come anidridi di monoidrazoni, abbiano una costituzione simile. All'etere tienilfenilpirazolico, da me preparato, spetterebbe quindi la formola di costituzione:

$$\begin{array}{rcl} & CH - C \,.\, COOC_2H_5 & \\ & \| \quad\quad \| & \\ C_4H_3S \,.\, & C \quad\quad N & \\ & \diagdown \;\; \diagup & \\ & N \,.\, C_6H_5 & \end{array} \quad ;$$

e così per l'acido. Per analogia la medesima struttura dovrebbero

(1) Gazz. chim. XX, 761.

pure avere l'etere difenilpirazolico preparato da C. Beyer e L. Claisèn (1), e l'etere pirrilfenilpirazolico, ottenuto da Angeli (2).

La preparazione di queste ossime si rannoda con la questione dell' isomeria delle medesime studiate in questi ultimi anni da molti chimici, e particolarmente da A. Hantzsch. Limitando il problema alle monossime secondo le idee di questo autore, divulgate in numerose pubblicazioni, esse dovrebbero esistere per le aldeidi e per i chetoni asimmetrici in due forme diverse, secondo che si considera rivolto l'ossidrile del residuo ossimico verso l'uno o l' altro dei radicali uniti al carbonile chetonico. Indicando con R ed R' questi radicali, le monossime dovrebbero esistere nelle due forme seguenti :

```
R . C . R'          R . C . R'
    ||                  ||
    N . OH         OH . N        .
```

Infatti si conoscono entrambi questi isomeri per molte aldeidi e chetoni appartenenti finora esclusivamente alla serie aromatica. Per stabilire a quale delle due ossime appartenga una delle due configurazioni, Hantzsch trae molto ingegnosamente profitto dai prodotti di trasposizione che con trattamenti speciali essi possono generare, e dalla facilità di formazione dei nitrili in molte ossime delle aldeidi e degli acidi gliossilici. Dai prodotti di trasposizione che si ottengono da queste ultime, è tratto a porre l' ossidrile ossimico dalla parte dell' idrogeno o del carbossile in quelle che formano facilemente nitrili; pone invece l'ossidrile dall'altra parte in quelle in cui la formazione dei nitrili è più stentata o non si osserva affatto. Egli distingue queste ultime con la lettera α, le altre con la lettera β (3). Saranno quindi α ossime le seguenti :

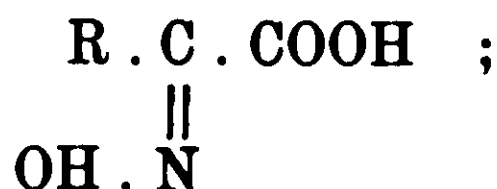
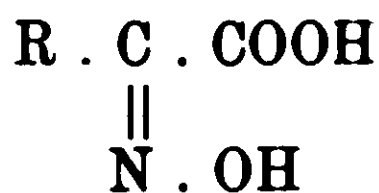
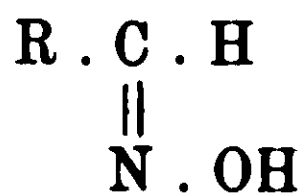
(1) Berl. Ber. XX, 2170.

(2) Gazz. chim. XX, 770.

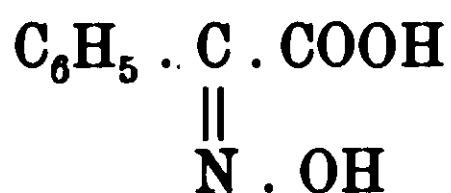
(3) Per i chetoni aromatici asimmetrici in genere, Hantzsch chiama α le ossime che hanno l'ossidrile lontano dal gruppo aromatico sostituito; β quelle che lo hanno vicino (V. Berl. Ber. XXIV, 13); vi sono peraltro alcune eccezioni che qui è inutile ricordare.

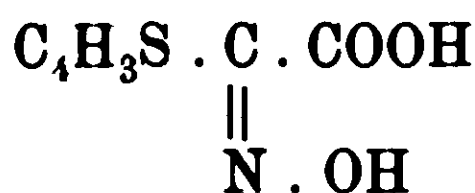
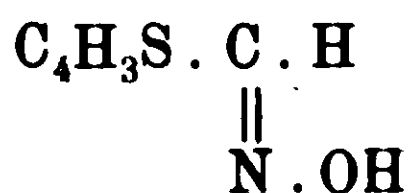
$$\begin{array}{cc} R.C.H & R.C.COOH \\ \| & \| \\ OH.N & OH.N \end{array} ;$$

e β le altre :

$$\begin{array}{cc} R.C.H & R.C.COOH \\ \| & \| \\ N.OH & N.OH \end{array}$$

In generale, per le aldeidi e gli acidi gliossilici, le ossime di configurazione β sono caratterizzate dalla facilicità con la quale passano nei rispettivi nitrili.

Queste ossime presentano un diverso grado di stabilità; nelle aldeidi aromatiche quelle di configurazione α sono le più stabili. È importante osservare come instabilità s' inverta, allorchè dalla benzaldeide, ad es., si passa all' acido fenilgliossilico; per questo corpo l'ossima più stabile è quella di configurazione β:

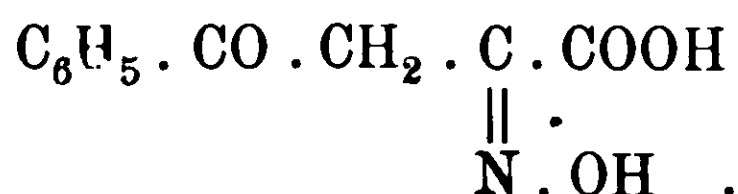
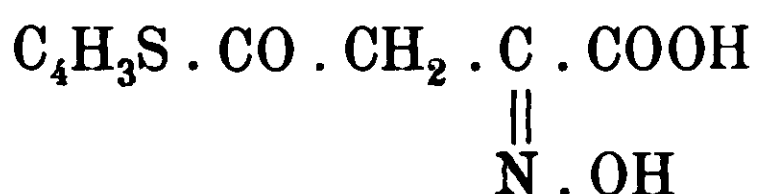
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C . COOH \\ \| \\ N . OH \end{array}$$

l' α invece è labilissima. Se dalla serie aromatica si passa allo studio di composti analoghi nella serie tiofenica, si osserva che già per l'aldeide tiofenica non si conosce più l'ossima α, e l'unica che si ottiene ha la configurazione β; lo stesso si dica per l'acido tienilgliossilico. Queste ossime saranno quindi :

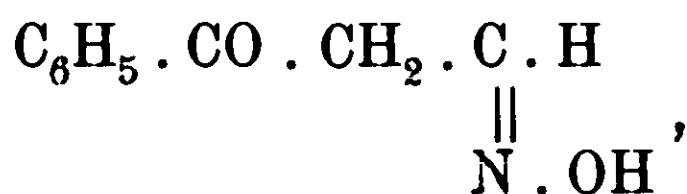
$$\begin{array}{cc} C_4H_3S . C . H & C_4H_3S . C . COOH \\ \| & \| \\ N . OH & N . OH \end{array}$$

Così del furfurol si conosce una sola ossima che con ogni probabilità ha la medesima configurazione.

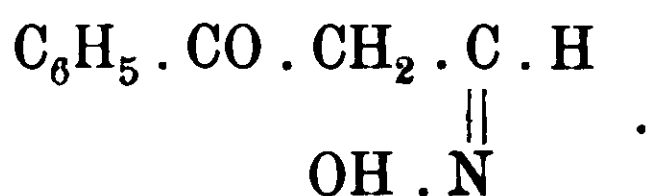
Le ossime delle aldeide e degli acidi gliossilici della serie grassa si conoscono tutte in una sola modificazione: per la facilità con la quale forniscono i nitrili rispettivi, devono avere la configurazione β.

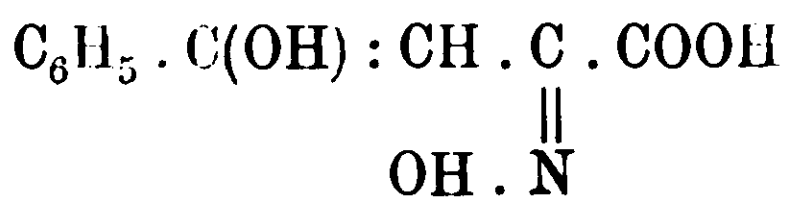
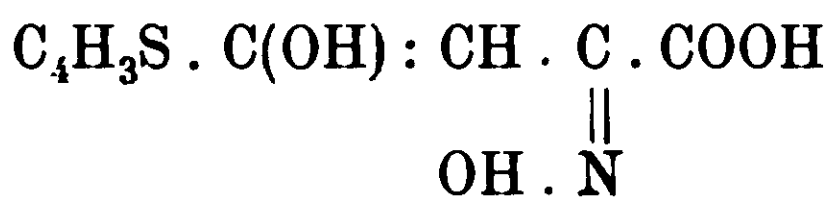
Le ossime degli acidi tenoilpiruvico e benzoilpiruvico, che descrissi più sopra, appartenendo pure alla serie alifatica, esiste-

ranno in questa configurazione; cioè si potranno rappresentare con gli schemi :

$$\begin{array}{ccc} C_4H_3S\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,\underset{\underset{\displaystyle N\,.\,OH}{\|}}{C}\,.\,COOH & \qquad & C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,\underset{\underset{\displaystyle N\,.\,OH}{\|}}{C}\,.\,COOH \end{array}\ .$$

Di costituzione affatto analoga a queste ossime è quella della benzoilaldeide, recentemente ottenuta L. Claisen e R. Stock (1); essa ha la configurazione β rappresentata dalla formola :

$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,\underset{\underset{\displaystyle N\,.\,OH}{\|}}{C}\,.\,H\ ,$$

dà facilmente il nitrile, ma con più difficoltà s'anidrifica formando il fenilisossazolo; e ciò è naturale poichè per la produzione di questo composto si deve ammettere dapprima la trasposizione dell'ossima β nella configurazione α :

$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,\underset{\underset{\displaystyle OH\,.\,N}{\|}}{C}\,.\,H\ .$$

Le ossime da me preparate non presentano invece questi caratteri. La formazione dei nitrili avviene solo a temperatura piuttosto elevata, mentre per le altre ossime congeneri basta l'azione dell'anidride acetica o del cloruro d'acetile; si formano invece con la massima facilità gli acidi isossazolici relativi. Per spiegare la produzione di questi composti bisogna ammettere che le ossime passino per la configurazione α; cioè, scrivendo la formola ossidrilica degli acidi tenoilpiruvico e benzoilpiruvico, nei composti rappresentati dagli schemi :

$$\begin{array}{ccc} C_4H_3S\,.\,C(OH):CH\,.\,\underset{\underset{\displaystyle OH\,.\,N}{\|}}{C}\,.\,COOH & \qquad & C_6H_5\,.\,C(OH):CH\,.\,\underset{\underset{\displaystyle OH\,.\,N}{\|}}{C}\,.\,COOH \end{array}$$

la formazione degli acidi isossazolici da queste si spiega facilmente

(1) Berl. Ber. XXIV, 130, Claisen e Hori (Id., 139) ebbero anche [illegible]sima dell'acetilaldeide.

per la prossimità dei gruppi ossidrilici fra i quali avviene eliminazione di una molecola d'acqua.

Tolta la facilità di anidrificazione, che può avvenire per molte cause, le ossime in questione sono abbastanza stabili; questi caratteri e quello di fornire i rispettivi nitrili (cianacetotienone e cianacetofenone) soltanto con difficoltà, tenderebbero a fare ammettere per esse la configurazione α invece della β. Queste sostanze formerebbero quindi un'eccezione alla ipotesi di Hantzsch. Peraltro, quantunque le ossime della serie grassa siano state assai poco studiate dal punto di vista della loro configurazione, l'ipotesi di Hantzsch spiega abbastanza bene tutti i fatti finora conosciuti; bisogna quindi ammettere che le ossime da me preparate piuttosto di formare un'eccezione contraddicente a queste idee, debbano le loro proprietà singolari a talune particolarità della loro costituzione, che finora dai chimici non sono state osservate.

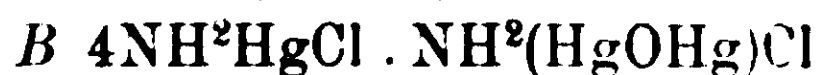
Bologna. Laboratorio di chimica generale della R. Università, giugno 1891.

Sopra alcuni composti di mercuriammonio;

nota di E. BALESTRA.

(*Giunta il 22 luglio 1891*).

Fra le diverse così dette combinazioni ammoniacali del mercurio sono descritti nel trattato del Gmelin (1) i composti seguenti:

A $NH^2HgCl . HgCl^2$
B $4NH^2HgCl . NH^2(HgOHg)Cl$
C $NH^2HgCl . 2NH^2(HgOHg)Cl^2$

i quali furono ottenuti da Millon (2).

Ho intrapreso alcune ricerche allo scopo di stabilire la costi-

(1) Gmelin. Anorg. Chem., pag. 837.
(2) Ann. de chim. et de phys. [3], 18.

tuzione chimica di queste combinazioni; ed ora verrò esponendo i risultati ottenuti.

A $NH^2HgCl . HgCl^2$

Millon ottenne questa sostanza aggiungendo ad un grande eccesso di sublimato corrosivo ammoniaca a piccole frazioni.

Avendo verificato che in questa preparazione, allora quando si impiega ammoniaca fino a totale precipitazione o meglio fino a che il liquido non arrossa più la tintura di tornasole, si forma del precipitato bianco infusibile ($Hg^2NCl . NH^4Cl$), mi diedi a ricercare le condizioni migliori per riuscire all'intento, e le raggiunsi impiegando una quantità di ammoniaca diluita uguale alla metà di quella occorrente alla precipitazione completa dello sciolto mercurico.

Il prodotto corrisponde per i caratteri fisico-chimici a quello di Millon. Trattato con idrogeno solforato, in presenza di acqua, forma solfuro di mercurio ed un liquido fortemente acido per acido cloridrico. Non isvolge ammoniaca per opera della potassa caustica, neanche all'ebollizione; ne produce invece in abbondanza al contatto di uno sciolto concentrato e freddo di bromuro d'ammonio; il che dimostra contenere esso soltanto azoto mercuriammonico (1).

All'analisi diede i numeri seguenti:

I. gr. 1,0772 di sostanza, stemperati in acqua e decomposti mediante H^2S diedero gr. 0,9443 di HgS.

II. gr. 0,7141 di sostanza diedero gr. 0,6280 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro, fu trattato con eccesso di allume ferrico-potassico, filtrato nuovamente e addizionato di azotato di argento ed acido nitrico; si ottennero gr. 0,5885 di AgCl.

III. gr. 1,1754 di sostanza, distillati con Na^2S diedero gr. 0,0443 di NH^3.

IV. gr. 1,41 di sostanza, distillati con Na^2S diedero gr. 0,0476 di NH^3.

(1) V. Gazz. chim. XIX, 509.

Cioè per $^0/_0$:

	I.	II.	III.	IV.
Hg	75,57	75,81	—	—
N	—	—	2,97	2,77
Cl	—	20,31	—	—

Per la formola su esposta si calcola:

Hg	$^0/_0$	76,56
N	„	2,68
CI	„	20,38

Ho detto sopra che da questa sostanza, decomposta con idrogeno solforato, si rende libero acido cloridrico. Ho determinato le proporzioni di questo acido:

V. gr. 0,8569 di sostanza furono scspesi nell'acqua e decomposti con H^2S. Nel liquido filtrato, mediante KOH $\frac{N}{10}$, adoperando come indicatore l'eliantina, si constatarono gr. 0,1161 di HCl libero.

VI. gr. 0,8619 di sostanza furono sospesi nell'acqua e decomposti con H^2S. Nel liquido filtrato si trovarono gr. 0,121 di HCl libero.

Avendo constatato che il composto in esame, stemperato nell'acqua, comunicava a questa reazione acida, determinai la quantità di potassa caustica $\frac{N}{10}$ che poteva così essere direttamente neutralizzata da una determinata quantità di sostanza.

VII. gr. 0,6358 di sostanza furono stemperati nell'acqua, addizionati di una piccola quantità di fenolftaleina, ed in seguito di una soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH fino a coloramento persistente. Operai con molta cautela agitando di quando in quando la massa e lasciando scorrere un certo tempo tra un' aggiunta e l'altra di soluzione potassica. Di questa ne furono impiegati cc. 24,15.

VIII. gr. 0,5878 di sostanza assoggettati al trattamento precedente richiesero cc. 22,05 di KOH $\frac{N}{10}$.

Le quantità di acido cloridrico libero trovate negli esperimenti V e VI corrispondono sensibilmente a quelle ottenute negli esperimenti VII e VIII. Difatti riferendosi a 100 di sostanza, queste quantità sono le seguenti:

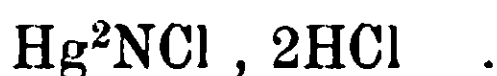
V.	VI.	VII.	VIII.
13,55	14,03	13,86	13,68

La determinazione dell'azoto mercuriammonico fu praticata col processo del Prof. Pesci (1).

IX. gr. 0,8192 di sostanza, trattati con bromuro d'ammonio, svolsero gr. 0,0502 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0103.

X. gr. 0,5498 di sostanza, trattati con bromuro d' ammonio, svolsero gr. 0,0337 di NH_3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0069.

Dai fatti su esposti parmi logico il concludere che il composto *A* rappresenta una combinazione di cloruro di mercuriammonio con acido cloridrico nel rapporto:

$$Hg^2NCl\ ,\ 2HCl$$

Difatti l'acido cloridrico molecolarmente combinato si calcola, per questa formola, 13,97 $^0/_0$; quantità molto prossima ai risultati degli esperimenti V, VI, VII, VIII.

Per la stessa formola l'azoto mercuriammonico sarebbe 2,67 $^0/_0$. Quello trovato invece negli esperimenti IX e X è 1,25 e 1,26 $^0/_0$. Ma se si calcola la quantità di ammoniaca che l' acido cloridrico, molecolarmente combinato al cloruro di mercuriammonio, deve trattenere, si viene ad un risultato più che soddisfacente.

Difatti, dalle esperienze del Prof. Pesci, risulta che nel trattamento col bromuro d'ammonio, per ogni radicale mercu-

(1) Gazz. chim. XIX e XX.

rioammonico si svolgono quattro molecole di ammoniaco. È evidente che per il composto in questione, due molecole di questa ammoniaca saranno trattenute dall'acido cloridrico molecolarmente combinato al cloruro di mercuriammonio. Per la qual cosa l'azoto mercuriammonico del composto in esame non sarà rappresentato da un quarto, ma bensì dalla metà di quello contenuto nell'ammoniaca prodottasi. Facendo i calcoli occorrenti si trova allora che detto azoto mercuriammonico risulta per $^0/_0$ di sostanza :

IX.	X.
2,50	2,52

Un'ultima conferma della indicata costituzione l' ebbi nel fatto che il prodotto stemperato nell' acqua e neutralizzato esattamente con potassa caustica, come agli esperimenti VII e VIII, si riduce a semplice cloruro di mercuriammonio (Hg^2NCl). Operando questo trattamento sopra una certa quantità di materiale, ottenni una polvere leggermente gialla, la quale non isvolse ammoniaca per opera della potassa caustica, neanche a caldo. Seccata all' aria, diede all'analisi i numeri seguenti:

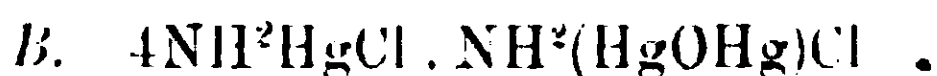
XI. gr. 1,0212 di sostanza fornirono gr. 0,9988 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro aveva reazione perfettamente neutra. Se ne scacciò l'idrogeno solforato e vi si determinò il cloro col metodo di Volhard: dimostrò contenere gr. 0,0724.

XII. gr. 0,833 di sostanza fornirono gr. 0,8095 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro dimostrò contenere gr. 0,0601 di cloro.

XIII. gr. 0,6545 trattati con bromuro d'ammonio fornirono gr. 0,0952 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0196.

Questi risultati corrispondono abbastanza bene per la formola del cloruro di mercuriammonio.

	calcolato per $Hg^2NCl \cdot H^2O$	trovato XI.	XII.	XIII.
Hg $^0/_0$	85,56	84,32	83,77	—
N "	2,99	—	—	2,99
Cl "	7,59	7,09	7,21	—

B. $4NH^2HgCl . NH^2(HgOHg)Cl$.

Millon (1) versando una soluzione bollente di sublimato corrosivo in un grande eccesso di ammoniaca, ottenne una polvere gialliccia per la quale diede la sopra citata formola.

Preparai questo composto operando nel modo seguente: versai in 100 cc. di ammoniaca commerciale 70 cc. di una soluzione bollente di sublimato corrosivo al. 7 $^0/_0$. Si formò un precipitato bianco, il quale si mostrò scomponibile per opera di ripetuti lavamenti con acqua, assumendo un colore leggermente giallo. Esaminai il prodotto non alterato, lavato cioè con moderazione in modo da non modificarne il colore.

Esso svolgeva ammoniaca se trattato con potassa caustica e ne svolgeva pure al contatto del bromuro d'ammonio.

All'analisi diede i numeri seguenti:

XIV. gr. 0,5227 di sostanza fornirono gr. 0,4787 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro possedeva reazione neutra e dimostrò contenere gr. 0,0724 di cloro.

XV. gr. 0,7318 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,0485 di NH^3.

XVI. gr. 0,5733 di sostanza trattati con NH^4Br diedero gr. 0,765 di NH^3: $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0158.

Questi numeri corrispondono alla composizione del precipitato bianco infusibile.

calcolato per $Hg^2NCl . NH^4Cl$			trovato XIV.	XV.	XVI.
Hg	%	79,52	78,95	—	—
Cl	„	14,08	13,85	—	—
N totale	„	5,57	—	5,46	—
N mercuriamm.	„	2,79	—	—	2,76

Millon ottenne in media:

Hg	81,45
N	4,92
Cl	12,21

(1) Loc. cit.

ma è da notarsi che avendo egli lavato *completamente* con acqua il suo composto, ebbe necessariamente fra mani il prodotto di decomposizione che si genera in quelle condizioni dal precipitato bianco infusibile, il quale precipitato va grado grado perdendo cloruro d' ammonio ed assumendo quindi una composizione che sempre più si avvicina a quella di cloruro di mercurioammonio

---

C. NH^2HgCl, $2NH^2(HgOHg)Cl^2$

Millon ottenne questo composto:

1° Lavando il prodotto *A* completamente con acqua.

2° Aggiungendo, a porzioni, ammoniaca ad un grande eccesso di sublimato corrosivo in soluzione bollente.

Dalle mie esperienze risulta che si ottengono, coi due processi, prodotti diversi; nessuno dei quali corrisponde a quella composizione.

Lavando con acqua sia a caldo che a freddo il composto *A* fino a che il liquido di lavamento non dava più precipitato col nitrato d' argento, ottenni una polvere di colore giallo-chiaro, la quale non isvolse ammoniaca per mezzo della potassa caustica; ma ne svolse invece abbondantemente per opera del bromuro di ammonio. Trattavasi adunque di un composto contenente soltanto azoto mercurioammonico. Questa polvere sospesa nell' acqua e trattata con idrogeno solforato, si scompose impartendo al liquido reazione fortemente acida.

Seccata all'aria e sottoposta all'analisi diede i numeri seguenti:

XVII. gr, 0,7701 di sostanza fornirono gr. 0,7525 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro dimostrò, mediante la potassa $\frac{N}{10}$, contenere gr. 0,0336 di acido cloridrico libero. Il liquido stesso, già neutralizzato colla potassa, servì alla determinazione del cloro totale, col metodo Volhard, dopo avere scacciato l' idrogeno solforato. Dimostrò contenerne gr. 0,0891.

XVIII. gr. 0,7822 di sostanza diedero gr. 0,7617 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro dimostrò contenere acido cloridrico libero gr. 0,0409 e cloro totale gr. 0,0930.

XIX. gr. 0,3818, distillati con Na^2S, fornirono gr. 0,01 di NH^3.

XX. gr. 0,8699 di sostanza, distillati con Na^2S, diedero gr. 0,0247 di NH^3.

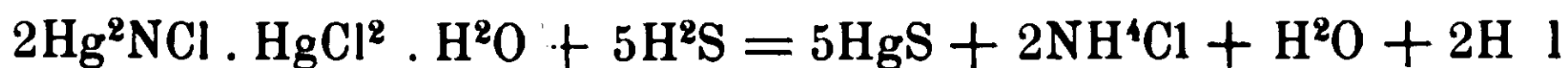
XXI. gr. 0,321 di sostanza, trattati con NH^4Br, fornirono gr. 0,04 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0083.

Questi dati inducono ad ammettere la formola $2Hg^2NCl . HgCl^2 . H^2O$.

	calcolato	trovato				
		XVII.	XVIII.	XIX.	XX.	XXI
Hg %	84,18	84,24	83,95	—	—	—
N "	2,36	—	—	2,15	2,34	2,59
Cl "	11,95	11,57	11,89	—	—	—

E la formola sopra indicata viene confermata anche dal modo di comportarsi della sostanza di fronte all'idrogeno solforato.

Ho detto sopra che si produce acido cloridrico. Negli esperimenti XVII e XVIII la quantità di quest' acido, resosi libero, corrispose a 4,36 e 5,23 % di sostanza. Ora secondo l'equazione:

$$2Hg^2NCl . HgCl^2 . H^2O + 5H^2S = 5HgS + 2NH^4Cl + H^2O + 2HCl$$

da cento parti in peso della sostanza se ne dovrebbero ottenere 6,14 di acido cloridrico libero, proporzione questa che abbastanza corrisponde a quelle trovate.

Il nuovo composto perde alla temperatura di 105-110^0 metà dell'acqua che contiene, riducendosi a $2Hg^2NCl . HgCl^2 . {}^1/_2 H^2O$.

XXII. gr. 1,2605 di sostanza, mantenuti all' indicata temperatura fino a peso costante, diminuirono di gr. 0,0095.

calcolato	trovato
7,60	7,54

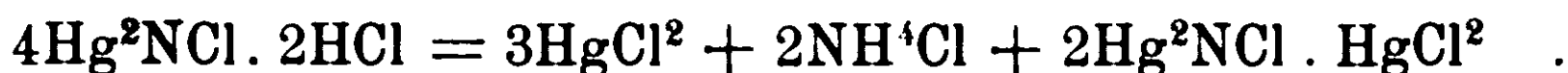
Il prodotto così parzialmente deacquificato fu sottoposto all' analisi:

XXIII. gr. 1,1494 di sostanza diedero gr. 1,1302 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro fu addizionato di potassa $\frac{N}{10}$ fino a neutralizzazione; ne occorsero cc. 20,25. Nel liquido stesso, così neutralizzato, si operò la determinazione del cloro col metodo di Volhard e se ne trovarono gr. 0,1367

	calcolato per $2Hg^2NCl . HgCl^2 . \frac{1}{2} H^2O$	trovato XXIII.
Hg %	84,82	84,75
Cl „	12.04	11,89

La quantità di acido cloridrico libero, trovato nel liquido separato dal solfuro di mercurio, corrisponde a 6,44 % di sostanza; il calcolo per l'equazione sopra esposta richiederebbe 6,20.

In quanto al modo di formarsi del prodotto $2Hg^2NCl . HgCl^2 . H^2O$ dal composto *A*, a me pare che la miglior interpretazione sia la seguente:

$$4Hg^2NCl . 2HCl = 3HgCl^2 + 2NH^4Cl + 2Hg^2NCl . HgCl^2 \quad .$$

Per esperimentare il secondo metodo di preparazione descritto da Millon operai nel modo seguente:

A 200 cc. di soluzione bollente di sublimato corrosivo al 7 %, aggiunsi la metà dell' ammoniaca occorrente ad avere reazione neutra alla carta di tornasole. Ottenni, come il Millon, una polvere leggermente gialla, amorfa, pesante. Essa non isvolgeva ammoniaca per opera della potassa caustica; ne svolgeva inveco in abbondanza trattata con bromuro d' ammonio. Sospesa nell' acqua e scomposta mediante idrogeno solforato, diede un liquido di reazione fortemente acida.

Seccata all'aria ed analizzata fornì i numeri seguenti:

XXIV. gr. 1,518 di sostanza diedero gr. 1,4439 di HgS. Nel liquido, separato da questo solfuro, mediante potassa caustica $\frac{N}{10}$ si determinò l'acido cloridrico libero che si trovò eguale a gr. 0,1046. Nell' istesso liquido, dopo averne scacciato l' idrogeno solforato, si determinò col metodo Volhard il cloro totale; questo risultò uguale a gr. 0,2077.

XXV. gr. 0,9774 di sostanza diedero gr. 0,9278 di HgS. Nel liquido si riscontrarono gr. 0,069 di HCl libero e gr. 0,1368 di cloro totale.

XXVI. gr. 1,1002 di sostanza, distillati con Na^2S, fornirono gr. 0,0343 di NH^3.

XXVII. gr. 1,3536 di sostanza, distillati con Na^2S, fornirono gr. 0,0425 di NH^3.

XXVIII. gr. 0,945 di sostanza, trattati con bromuro d' ammonio, svolsero gr. 0,102 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,021.

XXIX. gr. 0,6229 di sostanza, trattati con bromuro d' ammonio, fornirono gr. 0,0706 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = 0,0145.

Cioè %:

	XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.	XXVIII.	XXIX.
Hg	82,00	81,83	—	—	—	—
Cl	13,68	14,00	—	—	—	—
N totale	—	—	2,59	2,59	—	—
N mercuriamm.	—	—	—	—	2,22	2,33

Millon trovò in media :

Hg %	84,56
Cl „	8,76

I risultati analitici da me ottenuti conducono alla formola $Hg^2NCl . HCl$, per la quale si calcola :

Hg %	82,30
Cl „	14,61
N „	2,88

La differenza che si osserva per le determinazioni dell' azoto mercuriammonico, determinazioni che danno sempre risultati assai prossimi alle quantità calcolate, vanno in questo caso, come nel caso del composto *A*, attribuite al fatto che una parte dell' ammoniaca svolta per mezzo del bromuro d' ammonio viene neutralizzata dall' acido cloridrico che fa parte di questo composto. Calcolando difatti che delle quattro molecole d'ammoniaca svolta in quella reazione per ogni molecola di composto, una venga trasformata in cloruro d'ammonio, l'azoto mercurioammonico sarà rappresentato da $^1/_3$ e non da $^1/_4$ di quello contenuto nell'ammoniaca prodotta, e si avrà allora per l'esperimento XXVIII 2,96 % e per l'esperimento XXIX 3,11 %; proporzioni che molto s' avvicinano alle calcolate.

La costituzione della nuova sostanza fu confermata cogli esperimenti seguenti :

XXX. gr. 0,8319 di sostanza furono stemperati in acqua distillata. Si aggiunse una piccola quantità di fenolftaleina e poscia potassa caustica $\frac{N}{10}$ fino a colorazione persistente: s'impiegarono di questa soluzione cc. 18,2.

XXXI. gr. 0,4324 di sostanza richiesero, nelle precedenti condizioni cc. 8,7 di KOH $\frac{N}{10}$.

Le proporzioni di liquido alcalino corrispondono alle seguenti quantità di acido cloridrico, per $^0/_0$ di sostanza:

XXX.	XXXI.
7,99	8,15

Per la formola indicata l' acido cloridrico molecolarmente combinato si calcola 7,51 $^0/_0$.

A questa proporzione corrisponde pure l' acido cloridrico libero trovato negli esperimenti XXIV e XXV, il quale risultò pari a 7,24 e 7,06 $^0/_0$ di composto.

Un' ultima conferma di questa costituzione si ebbe dall' analisi del prodotto ottenuto neutralizzando la nuova sostanza con potassa caustica come negli esperimenti XXX e XXXI. Quel prodotto era polverulento, amorfo, di colore leggermente giallo; scomposto coll' idrogeno solforato forniva solfuro di mercurio e una soluzione neutra di cloruro d'ammonio.

Seccato all'aria diede i numeri seguenti:

XXXII. gr. 0,6186 stemperati in acqua e trattati con H^2S fornirono gr. 0,6213 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro venne determinato il cloro totale che si trovò essere uguale a gr. 0,0426.

XXXIII. gr. 0,2759 diedero gr. 0.2724 di HgS. Il liquido filtrato conteneva gr. 0,02066 di cloro.

XXXIV. gr. 0,2338 trattati con soluzione concentrata di bromuro d'ammonio, diedero gr. 0,034 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N=gr. 0,007.

Questi risultati corrispondono abbastanza bene per la formola del cloruro di mercurioammonio.

	calcolato per $Hg^2NCl . H^2O$	trovato XXXII.	XXXIII.	XXXIV.
Hg %	85,56	86,55	85,11	—
Cl „	7,59	6,91	7,48	—
N „	2,99	—	—	2,99

Il composto $Hg^2NCl . HCl$ lavato con acqua fredda o calda si comporta analogamente al prodotto $Hg^2NCl . 2HCl$; si trasforma cioè in $2Hg^2NCl . HgCl^2 . H^2O$. Difatti, avendo lavato sopra filtro una certa quantità del composto stesso fino a che il liquido di lavameuto non precipitava più col nitrato d' argento, ottenni una polvere gialliccia, che analizzata diede i numeri seguenti :

XXXV. gr. 0,4933 diedero gr. 0,4765 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro venne determinato per mezzo della potassa caustica $\frac{N}{10}$, impiegando al solito come indicatore l' eliantina, l' acido cloridrico libero che si trovò essere uguale a gr. 0,0259. Scacciato l' idrogeno solforato determinai nello stesso liquido il cloro totale che trovai essere uguale a gr. 0,0554.

XXXVI. gr. 0,6056 diedero gr. 0,5916 di HgS. Nel liquido si trovarono gr. 0,0325 di acido cloridrico libero e gr. 0,0724 di cloro totale.

XXXVII. gr. 0,8360 distillati con Na^2S diedero gr. 0,0255 di NH^3.

XXXVIII. gr. 0,6580 di sostanza, distillati con Na^2S, diedero gr. 0,0187 di NH^3,

XXXIX. gr. 0,6577 trattati con NH^4Br svolsero gr. 0,0799 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0165.

	calcolato per $2Hg^2NCl . HgCl^2 . H^2O$	trovato XXXV.	XXXVI.	XXXVII.	XXXVIII.	XXXIX.
Hg %	84,18	83,24	84,21	—	—	—
Cl „	11,95	11,25	11,95	—	—	—
N totale „	—	—	—	2,51	2,34	—
N mercuriamm. „	2,36	—	—	—	—	2,50

La formazione di questo prodotto dal composto $Hg^2NCl . HCl$ parmi si debba interpretare secondo l'equazione seguente :

$$8Hg^2NCl . HCl = HgCl^2 + 2NH^4Cl + 3[2Hg^2NCl . HgCl^2] .$$

Parma. Laboratorio chimico farmaceutico della R. Università, luglio 1891.

Azione dell'idrogeno fosforato sul tribromuro di bismuto sciolto nell' etere;

di A. CAVAZZI e D. TIVOLI.

(*Giunta il 18 agosto 1891*).

Allorchè si agita una soluzione di tricloruro di bismuto fortemente acida, in presenza di idrogeno fosforato gassoso, si genera un precipitato nero fioccoso che è, senza alcun dubbio, una combinazione di fosfuro di bismuto coll' acido cloridrico (Gazz. Chim., Annata 1884, pag. 219). I corpi fosforati che si ottengono con questo procedimento si decompongono più o men presto al contatto dell'acqua, ed anche nei fosfuri più stabili si riscontrano sempre a mezzo dell'analisi i segni delle alterazioni che su di essi producono tanto l'acqua, quanto altri liquidi contenenti l'idrossile, quale, ad esempio, lo spirito di vino. Adoperando come solvente di un sale di bismuto un liquido non idrossilato, si poteva sperare di ottenere il fosfuro BiP, nel modo stesso che si produce con tanta facilità il fosfuro d'oro AuP, facendo agire l'idrogeno fosforato sul tricloruro anidro sciolto nell'etere ben secco (Gazz. Chim., Annata 1885, pag. 40.

Fra i sali di bismuto, alquanto solubili nell'etere, si giudicò come più acconcio al nostro intento il tribromuro $BiBr_3$; che fu preparato facendo passare dei vapori di bromo su polvere di bismuto riscaldata entro tubo di vetro alla temperatura del rosso incipiente, ricevendo e condensando il composto volatile entro matraccino di vetro. Questo processo di preparazione, quantunque presenti difficoltà e inconvenienti non lievi, fu preferito per non aver trovato buono e coufacente il metodo di sciogliere il bismuto con soluzione formata di uguali volumi di bromo e di etere.

Dieci grammi circa di tribromuro, che era stato mantenuto a lungo nel vuoto in presenza di soda caustica, furono sciolti in 400 cc. di etere distillato sul sodio. La soluzione si fece entrare a poco a poco entro matraccio di vetro contenente gas idrogeno fosforato, condotto pur esso a perfetta secchezza. L' azione chimica avviene con rapidità, e da nascimento ad una sostanza nerissima, che, forse per presenza d'acqua nel tribromuro, non assume forma di fiocchi, ma di una poltiglia lucente che s' attacca e aderisce con forza alle

pareti del recipiente, tanto che per poterla raccogliere bisogna rompere il matraccio, staccarla e riunirla mediante spatola. Dopo prolungati lavacri con etere si tenne la sostanza nel vuoto per parecchi giorni in presenza di soda caustica e di acido solforico, a fine di privarla dell'umidità e dell'acido bromidrico che si genera insieme al precipitato nero. Man mano che la sostanza si dissecca, perde la sua lucentezza e indurisce. Ridotta in questo stato fu sottoposta all'analisi, ondo scoprire le proporzioni relative degli elementi componenti.

Il rapporto quantitativo fra bismuto e fosforo si è trovato con facilità trattando parte della sostanza con acido nitrico concentrato, svaporando a secco, calcinando moderatamente, sciogliendo il residuo in acido cloridrico caldo convenientemente allungato con acqua, e precipitando il bismuto in forma di solfuro mediante l'acido solfidrico. Nel liquido separato per filtrazione dal solfuro insolubile, si è determinato il fosforo precipitando in istato di fosfato ammonico magnesiaco.

Il rapporto in peso fra bismuto e bromo si è trovato trattando un dato peso della sostanza con soluzione bollente di idrossido di potassio: si è separato il bismuto, messo così in libertà, e nel liquido filtrato, reso prima fortemente acido con acido nitrico, si è fatto deporre il bromo in forma di bromuro di argento.

1° Esperimento	Bismuto	gr.	0,8678	207 (Bi)
	Fosforo	gr.	0,0420	10,1 molto pross. a $\frac{P}{3} = 10,32$
2° Esperimento	Bismuto	gr.	1,0156	207
	Fosforo	gr.	0,0490	10
3° Esperimento	Bismuto	gr.	0,6350	621 (Bi_3)
	Bromo	gr.	0,5746	561,9 molto pr. a $Br_7 = 558,32$
4° Esperimento	Bismuto	gr.	0,6308	
	Bromo	gr.	0,5672	

Da questi numeri si rileva che fosforo, bismuto e bromo sono nei rapporti di peso corrispondenti ad 1 atomo del primo elemento, 3 del secondo e 7 del terzo.

L'elemento che di certo esiste nella sostanza, ma che non si potè determinare quantitativamente in causa della straordinaria igroscopicità del composto e della difficoltà, per uguale cagione, di aver del bromuro di bismuto secco, è l'idrogeno. Però i dati precedenti e il prodursi di acido bromidrico libero insieme alla com-

binazione fosforata nera, offrono buon argomento per ammettere che il fenomeno avvenga secondo la equazione seguente:

$$3BiBr_3 + PH_3 = 2HBr + BrP^{v}H(BiBr_2)'_3$$

Composto paragonabile ad $HCl . NH_2(HgCl)$ ed a $HCl . NH(HgCl)_2$, e che si potrebbe perciò denominare *bromuro di dibromotribismutfosfonio*. In istato di completa secchezza esso è nero, amorfo, dotato di grande igroscopicità, e per poco che stia esposto all'aria diviene pastoso, ma ritorna allo stato primitivo lasciandolo per molti giorni nel vuoto in presenza di sostanze avide di vapor d'acqua. Al contatto dell'acqua fredda a poco a poco si decompone esalando un lieve odore di idrogeno fosforato, perdo del bromo in forma di acido bromidrico, e la maggior parte del fosforo produco segnatamente dell'acido fosforico. Cotesta trasformazione avviene molto più rapida nell'acqua bollente, e rimane infine del bismuto libero. Cimentato a caldo con soluzione di idrossido di potassio da prima rigonfia e, più presto che nell'acqua bollente, perde il bromo e il fosforo, generandosi bromuro e fosfato di potassio con svolgimento di idrogeno e di idrogeno fosforato. A temperatura ordinaria non agisce coll'acido solforico concentrato in modo palese: col medesimo acido bollente fornisce solfato di bismuto, vapori di bromo, acido bromidrico, anidride solforosa, e il fosforo si cambia in acido fosforico. Coll'acido nitrico concentrato opera con grande energia. Rimescolato entro mortaio con pezzetti di amalgama ricca di sodio, s'infiamma e scoppietta con molta violenza, sviluppando in gran copia dell'idrogeno fosforato. Il fenomeno avviene in modo simile anche quando si aggiungono alla miscela alcune gocce di acqua. È notabile però che in questo caso nel liquido si trova in abbondanza del bromuro di sodio, ma non si riscontrano acidi del fosforo. Con amalgama povera di sodio la reazione è molto meno energica, e il gas che si svolge non s'infiamma. Scaldato in corrente di anidride carbonica pura e secca, non si altera a 100°: a 120° ringofla e sobbolle, perdendo alquanto di vapor d'acqua: a 190° dà segni di fusione, tramanda lievissimo odore di idrogeno fosforato, ma non perde acido bromidrico. Scaldato sino a 220°, dopo raffreddamento, offre l'aspetto e conserva le proprietà della sostanza che si ottiene col semplice disseccamento nel vuoto. Scaldato all'aria diviene semifluido, e quindi si decompone con certa violenza esalando vapori di bromo, di bromuro di bismuto e di anidride fosforica.

Studî intorno all' azione del joduro di metile sull' α-metilindolo;

memoria di C. ZATTI ed A. FERRATINI.

(Giunta il 4 Settembre 1891).

Gli studi di Ciamician e Zatti (1) e di Zatti e Ferratini (1) sull'azione del joduro di metile sull'indolo dimostrarono che le metamorfosi subìte da questo corpo nella metilazione sono perfettamente corrispondenti a quelle osservate da Ciamician e Anderlini (3) e da Anderlini (4) pel pirrolo.

Il prodotto della reazione ha la composizione d'una trimetildiidrochinolina.

Ciamician e Zatti trovarono prima di tutto che la base ottenuta dall' indolo è identica a quella che Fischer e Steche (5) prepararono dall'α-metilindolo; noi abbiamo poi dimostrato che tale alcaloide contiene quattro metili più dell' indolo, e non tre come appariva dalle prime ricerche dei due citati autori, e che perciò esso è identico alla base che questi chimici ottennero dall' α-β-dimetilindolo (6). E. Fischer e J. Meyer (7) quasi contemporaneamente a noi arrivarono agli stessi risultati, provando che per azione del joduro metilico tanto sull'α-metilindolo, che sul β-metilindolo e sull'α-β-dimetilindolo si forma sempre lo stesso prodotto.

Nella diretta metilazione quindi tanto dell' indolo che de' suoi omologhi vengono fissati rispettivamente, quattro, tre o due gruppi metilici, ed il prodotto che ne risulta è sempre la stessa base capace di addizionare due atomi di idrogeno ed a cui Fischer e

(1) Berl. Ber. XXII, 1976—Gazz. chim. XX, 91—Acc. Lincei V 2° sem. 110.

(2) „ „ XXIII, 2302 „ „ XX, 711 „ „ VI „ 202.

(3) Berl. Berichte XXI, 2855—Gazz. chim. XVIII, 557—Acc. Lincei IV, 2° sem., 1.

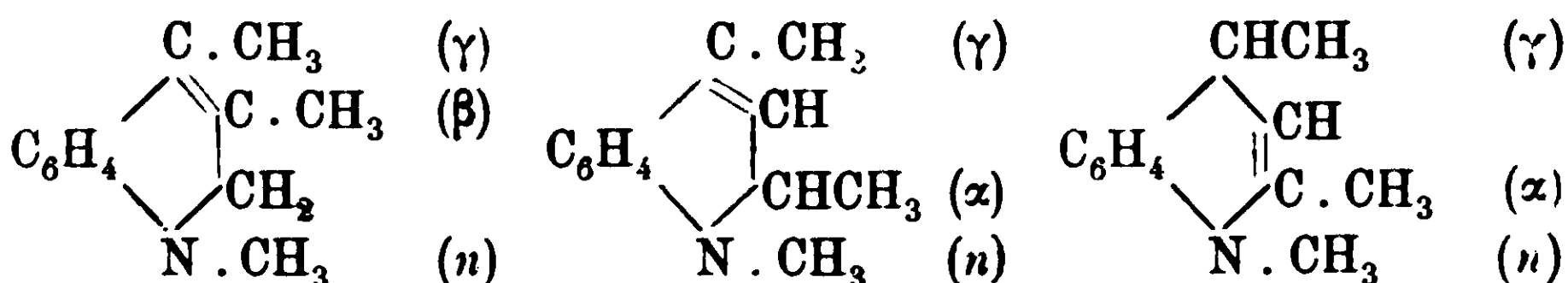
(4) Berl. Berichte XXII, 2506—Gazz. chim. XX, 55, 61—Acc. Lincei V, 2° sem. 54, 58.

(5) Liebig's Annalen 242, 353.

(6) Liebig's Annalen 242, 364.

(7) Berl. Berichte XXIII, 2628.

Meyer attribuirono come possibile una delle tre seguenti formole:

```
        C . CH3    (γ)           C . CH3    (γ)            CHCH3      (γ)
       /  \C . CH3 (β)          /  \\CH                   /  \CH
C6H4      |             C6H4       |              C6H4      ||
       \  /CH2                  \  /CHCH3  (α)            \  /C . CH3 (α)
       N . CH3     (n)          N . CH3    (n)            N . CH3     (n)
```

Però i loro tentativi fatti allo scopo di stabilire la costituzione di questo corpo non condussero alla soluzione del problema. E. Fischer e Meyer compararono il jodometilato della base idrogenata proveniente dagli indoli, coi jodometilati dei prodotti di riduzione dell' α-γ-dimetilchinolina di Beyer (1) e della β-γ-dimetilchinolina di Knorr (2) e trovarono che i punti di fusione di questi ultimi non coincidono con quello del primo (3).

La natura dell' alcaloide ottenuto dagli indoli rimane per tanto indecisa, e ci sembrò prima di tutto necessario ricercare se esso potesse essere considerato realmente come un derivato della chinolina.

Per risolvere questo problema ci si aprivano due vie: trasformare la base ottenuta dagli indoli in un derivato chinolinico bene conosciuto, oppure, dimostrare che la base idrogenata possiede le proprietà caratteristiche delle tetraidrochinoline.

Diciamo subito che fallì ogni nostro tentativo per ottenere dalla così detta trimetildiidrochinolina un derivato chinolinico di cui fosse possibile stabilire la costituzione.

Per distillazione del suo jodidrato colla polvere di zinco, non si ottenne che la base idrogenata. Per azione dell'acido uitrico e nitroso si ebbero composti di cui non riuscimmo a stabilire con esattezza la formola. A cattivi risultati condussero pure l' ossidazione della base primitiva e di quella idrogenata con permanganato potassico, ed il trattamento di quest'ultima con acido solforico in

(1) Journal für prakt. Chem. **33**, 393.

(2) Annalen Chem. Pharm. **245**, 362.

(3) Il jodometilato dell' α-γ-tetraidrotrimetilchinolina fonde con decomposizione a 215°, quello della β-γ-tetraidrotrimetilchinolina fonde con decomposizione a 205°, il jodometilato della supposta trimetiltetraidrochinolina, proveniente dagli indoli, volatilizza con decomposizione a 250-251°.

tubo chiuso. Per azione del bromo sulla soluzione eterea della base in questione si ebbe un bromidrato d'un monobromocomposto; e tanto la base originaria che quella ridotta rimasero inalterate per azione dell'acido jodidrico e dell'acido cloridrico, in tubi chiusi a 180°.

L' acido jodidrico e fosforo in tubo chiuso trasformano il composto ottenuto dagli indoli in una base secondaria (dimetiltetraidrochinolina) di cui preparammo una nitrosoammina ed un cloroplatinato.

Visti questi risultati poco favorevoli ci attenemmo al secondo modo di dimostrazione più facile, ma non meno persuasivo ed elegante.

È noto che le tetraidrochinoline hanno un comportamento simile alle aniline sostituite. Bamberger (1) fondò su questa analogia le sue considerazioni teoretiche sulla costituzione della chinolina, considerazioni però che non riguardano direttamente il nostro caso. Quello che a noi preme mettere in coincidenza è invece il fatto che la base ottenuta dagli indoli, si comporta, dopo la riduzione, come le *chinoline tetraidrogenate.*

La tetraidrochinolina reagendo col nitrito sodico, coll'acido diazobenzolsolfonico, o col cloruro di diazobenzolo, e con l'aldeide benzoica presenta un comportamento assai diverso dalla chinolina non idrogenata, ed analogo invece a quello dell'anilina o delle aniline sostituite.

A noi, adoperando il metodo seguito da Baeyer e Caro per la preparazione della paranitrosodimetilanilina (2), fu possibile ottenere un composto nitrosilico corrispondente alla paranitrosometiltetraidrochinolina di Königs e Feer (3) ed alla paranitrosotetraidrochinolina di Ziegler (4). Analogamente a quanto si ha per l' anilina e per la tetraidrochinolina (5) ottenemmo dal composto da noi studiato una leucobase della serie del trifenilmetano, che

(1) Bamberger. Liebig's Ann. 257, 21—Bamberger e Langfeld. Berl. Ber. XXIII, 1138.

(2) Berl. Berichte VII, 963.

(3) Berl. Berichte XVIII, 2389.

(4) Berl. Berichte XXI, 862.

(5) Einhorn. Berl. Berichte XIX, 1243.

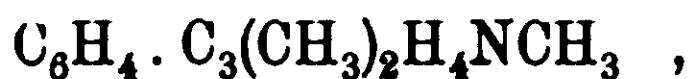
ossidata, dette una materia colorante verde, analoga al verde di malachite.

Dalla nostra base infine ci fu possibile ottenere per azione del cloruro di diazobenzolo una materia colorante simile a quella che fornisce l' anilina e la tetraidrochinolina, reagendo col cloruro di diazobenzolo o coll' acido diazobenzolsolfonico (1). Questo comportamento della base idrogenata ottenuta dagli indoli col cloruro di diazobenzolo elimina inoltre la possibilità che essa sia un derivato dell'isochinolina. La tetraidroisochinolina forma coi diazocomposti dei derivati diazoammidici e non già de' prodotti azoici colorati stabilendo in tal modo un carattere differenziale tra la chinolina e l'isochinolina (2).

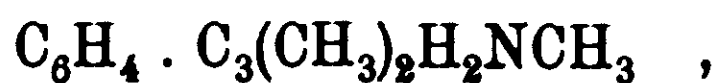
Le esperienze, che descriviamo nella presente Memoria provano, che l'alcaloide, che si forma per metilazione diretta degli indoli e che ha la composizione di una trimetildiidrochinolina, possiede, dopo essere stata idrogenata, i caratteri della tetraidrochinolina :

$$C_6H_4 . C_3H_6NH \quad .$$

Noi crediamo perciò che si possa ritenere accertato che alla base idrogenata spetti la seguente formula, in cui naturalmente non è determinata la posizione dei metili :

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 \quad ,$$

che è quella d'una trimetiltetraidrochinolina terziaria.

Per ora non è possibile dire di più. La natura della base primitiva rimane invece assai più incerta e la formula :

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_2NCH_3 \quad ,$$

può dar luogo a diverse interpretazioni sulla costituzione di questo corpo che possiede proprietà assai rimarchevoli.

In una nota da noi pubblicata nello scorso anno (3) abbiamo dimostrato che per azione del joduro di metile sulla cosidetta tri-

(1) Bamberger. Liebig's Annalen **237**, 24.

(2) Liebig's Annalen **237**, 26.

(3) Zatti e Ferratini. Loco citato.

metildiidrochinolina si ottiene una base contenente due metili in più che verrebbe ad avere la seguente formula:

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 .$$

Anche l' alcaloide ottenuto da Anderlini (1) dalla pentametildiidropiridina, differisce da questa per due metili in più. Sino quì la metilazione dell' indolo va quindi di pari passo con quella del pirrolo. Rimaneva a vedersi a quali risultati conducesse un'azione ulteriore del joduro di metile.

Le nostre esperienze, limitate per ora al campo degli indoli, dimostrano che la base suaccennata, che si potrebbe chiamare *pentametildiidrochinolina*, e che contiene *certamente sei metili più dell' indolo, da cui deriva*, si combina ancora col joduro metilico formando un jodometilato, che ricorda pel suo comportamento quello della chinolina. È un sale decomponibile dalla potassa, ma il prodotto che così si ottiene, trattato nuovamente col joduro di metile, torna a dare lo stesso jodometilato e pare che neppure come prodotto secondario della reazione si formi un composto contenente un maggior numero di metili. Sarebbe quindi per l'indolo stato raggiunto così il massimo grado di metilazione.

La base che ha la composizione d' una *pentametildiidrochinolina* è ancora in grado di idrogenarsi, ed il suo prodotto di riduzione possiede anch'esso i caratteri delle tetraidrochinoline.

Nel presente lavoro continueremo a chiamare per opportunità i due alcaloidi in questione: *trimetildiidrochinolina* e *pentametildiidrochinolina*, sebbene, come s' è detto, noi non intendiamo con ciò affermare che a tale denominazione corrisponda la costituzione di queste due sostanze.

1. *Distillazione del jodidrato della trimetildiidrochinolina sulla polvere di zinco.*

Per riscaldamento del jodidrato della trimetildiidrochinolina con polvere di zinco, entro stortina di vetro ed a bagno di lega, distilla tra i 245-260^0 un liquido limpido incoloro che non subisce cangia-

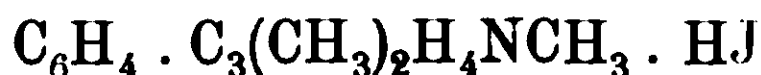
(1) Berl. Berichte—Gazz. chim.—Acc. Lincei. Loco citato.

menti per prolungata esposizione all'aria. Ha il solito odore delle basi ottenute dagli indoli e reazione leggermente alcalina.

Innalzando la temperatura del bagno sopra i 300° passa una sostanza oleosa colorata in giallognolo, che all'aria divien bruna e densa.

La porzione che distilla tra i 245-260° salifica con acido jodidrico ed il jodidrato purificato per cristallizzazione dall'alcool assoluto, fonde senza decomposizione a 190-192° (1) in un liquido limpido.

L'analisi diede numeri che si avvicinano a quelli richiesti dal jodidrato della trimetiltetraidrochinolina, a cui corrisponde anche il punto di fusione del composto ora descritto

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 . HJ$$

0,2243 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, dettero 0,3948 gr. di CO_2 e 0,1262 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{18}NI$
C	48,02	47,52
H	6,25	5,97

La porzione che passa sopra i 300°, distillata in corrente di vapore, non salifica con acido jodidrico; noll'acido cloridrico concentrato si scioglie, ma per aggiunta di acqua si separa nuovamente sotto forma oleosa e in parte vischiosa.

Questo prodotto secondario della reazione non fu ulteriormente studiato.

Distillando la trimetildiidrochinolina sulla polvere di zinco si forma dunque principalmente il suo prodotto di riduzione, che fu ottenuto altrimenti per azione dello stagno ed acido cloridrico.

2. *Azione del nitrito sodico sulla trimetildiidrochinolina.*

E. Fischer e Steche (2) accennano ad un composto che si ottiene

(1) Il jodidrato della trimetiltetraidrochinolina da noi preparato per azione dell'acido jodidrico sulla base libera fonde dopo due cristallizzazioni dall'alcool assoluto a 190-193°.

(2) Liebig's Annalen **242**, 355.

per azione del nitrito sodico sulla trimetildiidrochinolina. Noi abbiamo ripetute le sue esperienze senza arrivare ad un risultato più concludente.

Grammi tre di trimetildiidrochinolina vennero sciolti in circa 15 cc. di acido acetico al 90 per cento, e la soluzione diluita con 45 cc. di acqua fu raffreddata a 0°. Per aggiunta di 10 gr. di nitrito sodico a poco per volta, il liquido si colora in giallo intenso, e va separandosi una sostanza gialla cristallina, che galleggia alla superficie del liquido. Si filtra e si secca nel vuoto. Purificato per precipitazione con benzolo anidro dalla soluzione in acetone, il composto fonde a 118° con decomposizione.

L'analisi però ci diede risultati dai quali non ci pare utile per ora dedurre una formula.

I. 0,2008 gr. di sostanza, diedero 0,4056 gr. di CO_2 e 0,1110 gr. di H_2O.

II. 0,1740 gr. di sostanza, diedero 24,2 cc. di N, misurati a 8°,8 ed alla pressione di 767,7 mm..

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
C	55,08	—
H	6,14	—
N	—	17,09

Questo composto fu sottoposto a riduzione in soluzione alcoolica con acido cloridrico e stagno. Scomponendo il liquido acido con potassa e distillando in corrente di vapore passa una sostanza oleosa, di reazione debolmente alcalina, che si estrae dal distillato con etere. Il prodotto di riduzione corrisponde in tutti i caratteri alla trimetiltetraidrochinolina, e per salificazione con acido jodidrico fornisce il corrispondente jodidrato fusibile a 192-193°.

3. *Azione dell' acido nitrico sulla trimetildiidrochinolina.*

Gr. 2 di trimetildiidrochinolina furono bolliti a ricadere entro stortina di vetro per circa 12 ore, con gr. 20 di acido nitrico della densità 1,43.

L' ebollizione fu protratta aggiungendo tratto tratto alquanto

acido nitrico, finchè l'aggiunta di acqua ad un piccolo saggio più non determinava la separazione d'una sostanza resinosa. Versando il liquido acido nell'acqua si separa una sostanza giallo-paglierina amorfa, che, raccolta su filtro, venne lavata con acqua fino alla scomparsa della reazione acida. Questo prodotto è insolubile a freddo nel carbonato sodico, e si scioglie per ebollizione nell'acqua. Dopo tre purificazioni dall'alcool fonde a 199-200^0 e riscaldato su lamina di platino deflagra.

Anche per questo composto i risultati dell'analisi non permettono dedurre una formula.

I. 0,2876 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,5072 gr. di CO_2 e 0,1024 gr. di H_2O.

II. 0,3194 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 44,8 cc. di N, misurati a 17^0,7 e a 757,2 mm..

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
C	48,78	—
H	3,95	—
N	—	16,48

4. *Azione del bromo sulla trimetildiidrochinolina.*

Gr. 3,5 di trimetildiidrochinolina furono sciolti in 30 cc. di etere, in questa soluzione raffreddata a 0^0 si fa gocciolare a poco a poco una soluzione eterea di bromo fino che ne viene assorbito. Il precipitato che si forma ha l'aspetto di sostanza agglutinata e solo dopo prolungata agitazione si raccoglie sotto forma di sostanza pesante cristallina al fondo del recipiente. Raccolto su filtro e lavato con etere venne purificato precipitandolo molte volte con etere dalla sua soluzione alcoolica. Lasciandolo deporre lentamente da una soluzione non troppo concentrata di alcool addizionato di un volume doppio di etere, si ottiene in grossi cristallini gialli raggruppati a stelle. In tubo aperto sublima con decomposizione a 172-173^0 ed in tubo chiuso fonde con decomposizione a 165-166^0.

Il composto puro è facilmente solubile anche a freddo nell'acqua, a caldo subisce una rapida decomposizione.

L'analisi diede numeri che corrispondono alla formula

$$C_{12}H_{15}NBr_2$$

che è quella del *bromidrato d'una bromotrimetildiidrochinolina*

$$C_{12}H_{14}Br . N . HBr \quad .$$

I. 0,3210 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,5122 gr. di CO_2 e 0,1372 gr. di H_2O.
II. 0,1552 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1756 gr. di bromuro di argento.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{15}NBr_2$
	I.	II.	
C	43,48	—	43,24
H	4,74	—	4,50
Br	—	48,14	48,04

Il composto è solubile nell' acqua; con potassa si ottiene libera la base bromurata. Trattando la soluzione acquosa del bromidrato con una soluzione di acido cloroplatinico, si ottiene il corrispondente cloroplatinato:

$$(C_{12}H_{14}BrNHCl)_2PtCl_4 \quad ,$$

che filtrato, lavato con acqua e seccato nel vuoto, fonde a 173-174°.

L'analisi diede i numeri seguenti:

0,1786 gr. di sostanza diedero 0,0378 gr. di Pt.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{14}BrN . HCl)_2PtCl_4$
Pt	21,16	21,27

5. *Azione dell' acido jodidrico e fosforo sulla trimetildiidrochinolina.*

Tanto la trimetildiidrochinolina che il suo prodotto di riduzione non subiscono cangiamento riscaldandole con acido jodidrico o clo-

ridrico in tubi chiusi a 180°. A risultati migliori ci condusse invece l' azione dell' acido jodidrico e fosforo in tubo chiuso sulla base primitiva.

Due parti di questa, dieci parti di acido jodidrico ed una parte di fosforo amorfo, vennero riscaldate in tubo chiuso tra i 240° e 250°, per circa sei ore.

Il contenuto del tubo è in parte liquido e in parte ha l'aspetto di sostanza solida bruna, e nell' aprirlo si avverte marcatissimo l'odore di joduro di metile. Venne accertata la formazione di quest'ultimo distillando a b. m. entro un palloncino il contenuto dei tubi. Si riuscì in tal modo ad ottenere qualche goccia di joduro di metile. Questo fatto fa supporre la formazione d'una base meno metilata. Il prodotto della reazione saturato con potassa venne distillato in corrente di vaporo. Passa una sostanza oleosa giallastra più leggiera dell' acqua che venne estratta con etere e distillata. Passa per la maggior parte fra 228° e 233°. La base ha debolissima reazione alcalina alle carte di tornasole. Con acido cloridrico gassoso e secco dà un cloridrato deliquescente di difficile purificazione. Non arrossa per prolungata esposizione all'aria. Coll'acido nitroso si comporta come una base secondaria.

Per ottenere la nitrosoammina si procede nel modo seguente. Si tratta la base con acido cloridrico diluito e siccome una parte ne rimane indisciolta, si dibatte la soluzione con etere per asportare la parte non salificabile. Scacciato l'etere dal liquido acido si aggiunge a poco a poco un eccesso di nitrito sodico raffreddando a 0°. Si forma una sostanza oleosa giallo-nerastra, che si trasporta con etere. Dalla soluzione eterea, agitata con carbonato sodico' per togliere ogni traccia di acido, si ottiene per distillazione dell'etere una sostanza oleosa bruna, densa che non solidifica neppure lasciandola parecchio tempo in una miscela frigorifera.

Possiede l'odore caratteristico delle nitrosoammine e dà la reazione del Liebermann. Tentammo purificarla distillandola in corrente di vapore, ma un' ebollizione prolungata nuoce ; credemmo quindi più opportuno di procedere senz' altro alla riduzione del prodotto greggio.

La riduzione venne fatta con stagno ed acido cloridrico bollendo a ricadere per sei ore. Il prodotto viene distillato in corrente di vapore in soluzione alcalina. Passa una sostanza oleosa che si

estrae con etere e si distilla il residuo lasciato dall'etere seccato su potassa.

Alla pressione di 758 mm. la base passa tra 232-242°.

Aggiungendo cloruro di platino alla sua soluzione cloridrica si ottiene un cloroplatinato dapprima pastoso, ma che raffreddatolo fortemente ed agitandolo diviene cristallino. Si filtra rapidamente e si evita di lavarlo con acqua in cui, specialmente a caldo, è alterabilissimo. Si lava invece con acido cloridrico concentrato e lo si secca nel vuoto. Il prodotto secco si purifica ulteriormente bollendolo a ricadere con alcool assoluto. Così depurato questo cloroplatinato è di color giallo-cupo, facilmente alterabile e fonde tra i 192° e 195° cominciando a decomporsi a 160°.

Le analisi dettero numeri corrispondenti al cloroplatinato d'una *dimetiltetraidrochinolina*, a cui potrebbe competere la seguente formula:

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NH$$

I. 0,1744 gr. di sostanza dettero 0.2324 gr. di CO_2 e 0,0752 gr. di H_2O.

II. 0,1486 gr. di sostanza dettero 0,0392 gr. di Pt.

III. 0,2174 gr. di sostanza dettero 0,0568 gr. di Pt.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $(C_{11}H_{15}N . HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	36,34	—	—	36,10
H	4,78	—	—	4,37
Pt	—	26,37	26,13	26,56

Possiamo quindi concludere che la trimetildiidrochinolina per l'azione dell'acido jodidrico e fosforo perde il metile fissato all' azoto, sotto forma di joduro di metile, convertendosi in una base secondaria, che contiene la dimetiltetraidrochinolina. Rimaneva ora a vedersi se era possibile ottenere per azione del joduro di metile su questa base il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina.

Gr. 1,25 della base ottenuta per riduzione della nitrosoammina descritta furono riscaldati con gr. 6 di joduro di metile in tubo chiuso a 100° per 6 ore. La reazione che avviene a freddo lenta-

mente è agevolata da riscaldamento. Il contenuto del tubo è un liquido rossigno che tiene sospesa una discreta quantità di sostanza cristallina. Si scaccia a b. m. l' eccesso di joduro di metile e con poco alcool assoluto si porta la parte cristallina sul filtro. Questo composto, che risponde a tutti i caratteri d' un composto ammonico, purificato per ripetute cristallizzazioni dall' alcool assoluto, volatilizza completamente senza fondere verso i 250°.

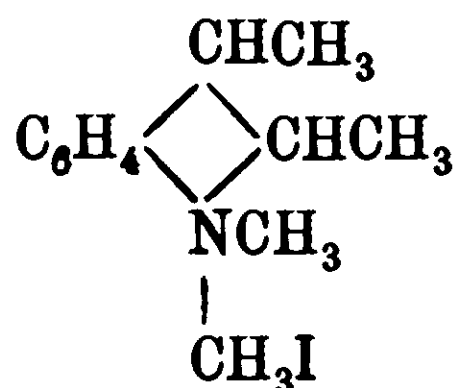
Per tal modo è accertato la sua identità col jodometilato della *trimetiltetraidrochinolina*, che volatilizza senza fondere a 250-251°.

Siccome però il rendimento del prodotto cristallino era di gran lunga inferiore a quello previsto dalla teoria, credemmo opportuno di fare ricerche sul liquido alcoolico che ci servì per trasportare il contenuto dei tubi sul filtro. Per distillazione dell'alcool rimane un olio giallo denso, che in massima parte si scioglie nell' acqua. Si tornò a decomporre con potassa e si ridistillò in corrente di vapor acqueo. La base che distilla venne scaldata nuovamente in tubo chiuso con 4 volte il suo peso di joduro di metile a 100° per 5 ore. Si forma una massa solida grigiastra che si trasporta su filtro con poco alcool assoluto. Il prodotto purificato per mezzo di parecchie cristallizzazioni dall'alcool anidro, fonde in tubo chiuso con decomposizione e sviluppo gassoso a 209°. La piccola quantità di sostanza non permise di farne l'analisi.

Da queste esperienze sembra risultare che il prodotto ottenuto dalla nitrosoammina suaccennata sia un miscuglio di diversi composti. Nacque perciò il sospetto che in esso potesse essere contenuto anche il *diidro-α-β-dimetilindolo*, formatosi nell'azione dell'acido jodidrico e fosforo sulla cosidetta trimetildiidrochinolina.

Per risolvere tale questione che presentava un certo interesse, abbiamo ridotto l'*α-β-dimetilindolo* ed abbiamo trasformato la base secondaria risultante nel corrispondente composto quaternario che non era ancor noto. Il *jodometilato di diidrotrimetilindolo* fonde però assai più basso, a 167-168°, ed ogni relazione coi prodotti di decomposizione della trimetildiidrochinolina rimane perciò esclusa.

Jodometilato del diidrotrimetilindolo.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CHCH_3\\ \diagdown\\ CHCH_3\\ \diagup\\ NCH_3\\ |\\ CH_3I\end{array}\right.$$

Gr. 1,5 di diidro-α-β-dimetilindolo preparato col metodo di Steche (1) venne riscaldato con 5 volte il suo peso di joduro di metile in tubo chiuso a 100° per 3 ore. Non si forma sostanza cristallina; eliminando l'eccesso di joduro di metile rimane un prodotto denso oleoso solubilissimo nell' acqua, che è evidentemente il jodidrato della base terziaria, da cui si ottiene con potassa l'alcaloide libero per distillazione con vapor acqueo. La sostanza oleosa leggiera che passa assieme all'acqua, venne estratta con etere e sottoposta ad una seconda metiiazione in tubo chiuso.

Dopo tre ore di riscaldamento a 100° si ottiene una massa cristallina, che si trasporta su filtro con etere anidro essendo solubilissima nell'alcool. Dopo alcune precipitazioni con etere anidro dalle soluzioni alcooliche, si ottiene una materia bianca cristallina (0,7 gr.) che fonde con decomposizione a 170-171° in tubo aperto ed a 167-168° in tubo chiuso.

L' analisi dette numeri che concordano con la formola suindicata.

0,2172 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,3812 gr. di CO_2 e 0,1239 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{18}NI$
C	47,83	47,52
H	6,33	5,94

Riusciti infruttuosi i tentativi ora descritti diretti a trasformare la trimetildiidrochinolina in prodotti di natura chinolica bene accertata, non ci rimaneva che tentare di provare che la base idrogenata possiede realmente i caratteri della tetraidrochinolina. Tale scopo venne raggiunto comparando il comportamento della base

(1) Liebig's Annalen 242, 371.

primitiva col cloruro di diazobenzolo, col nitrito sodico e coll'aldeide benzoica, con quello della base idrogenata.

6. *Azione del cloruro di diazobenzolo e dell' aldeide benzoica sulla trimetildiidrochinolina.*

La trimetildiidrochinolina di recente distillata e sciolta in acido cloridrico, non dà materie coloranti reagendo col cloruro di diazobenzolo.

Se si fa poi bollire in apparecchio a ricadere la base sciolta in alcool assoluto, in presenza di cloruro di zinco, con aldeide benzoica, e si ossida il prodotto della reazione con cloruro ferrico, in presenza di acido cloridrico diluito, non si ha formazione di una materia colorante verde. Anzi opportunamente operando si ha separazione del noto prodotto cristallino giallo, già ottenuto da Fischer e Steche (1) caratteristico per la trimetildiidrochinolina. Come poi si comporti la trimetildiidrochinolina col nitrito sodico abbiamo già descritto più avanti.

7. *Azione del nitrito d' amile sulla trimetiltetraidrochinolina.*

Il metodo adoperato da Wurster (2) per ottenere dalla dimetilanilina il paranitrosoderivato, e quello adoperato da Kōnigs e Feer (3) per ottenere la nitrosokairolina non ci condussero a risultati soddisfacenti.

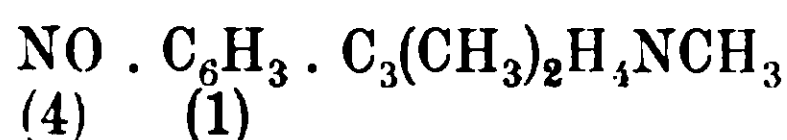
Riuscimmo invece allo scopo seguendo il metodo impiegato da Baeyer e Caro (4) per ottenere la paranitrosodimetilanilina per azione del nitrito d'amile sulla soluzione cloridrica della base. Gr. 3 di trimetiltetraidrochinolina del tutto priva della base non ridotta, furono sciolti in 6 cc. di acido cloridrico, ed alla soluzione cloridrica furono aggiunti 45 cc. di un miscuglio di un volume di acido cloridrico per due di alcool assoluto.

Su questo liquido raffreddato a 0^0 si fece agire a poco a poco

(1) Liebig's Annalen **242**, 355.
(2) Berl. Berichte XII, 523.
(3) Berl. Berichte XVIII, 2389.
(4) Berl. Berichte VII, 963.

e sempre agitando la quantità calcolata di nitrito d' amile. La soluzione si colora in giallo verdastro e lasciata a sè per alcune ore mantenendola sempre a 0° non subisce cangiamento. Se si aggiunge a poco a poco una soluzione raffreddata a 0° e contenente 10 per cento di carbonato sodico, si separa una sostanza oleosa, bruna che galleggia alla superficie del liquido. Si estrae con etere, ottenendo una sostanza oleosa verde-scura, che trattata con soluzione acquosa di acido picrico, dà, per agitazione, un picrato cristallino che venne raccolto su filtro e seccato nel vuoto. Il prodotto greggio pesa 1,6 gr. Venne purificato dall' alcool assoluto. Dopo parecchie cristallizzazioni si presenta in forma di squamette lucenti, bruno-verdastre, che polverizzandole assumono un colore giallo-verdastro. Fondono con decomposizione a 141-142° in un liquido bruno. Il predotto puro pesa 0,95 gr. Trattato con potassa in soluzione acquosa pone in libertà una base oleosa di color verde scuro.

I risultati analitici corrispondono a quelli richiesti dal picrato della *nitrosotrimetiltetraidrochinolina*, la di cui formula dovrebbe essere la seguente:

$$\underset{(4)}{NO} \, . \, \underset{(1)}{C_6H_3} \, . \, C_3(CH_3)_2H_4NCH_3$$

I. 0,2284 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, dettero 0,4218 gr. di CO_2 e 0,0984 di H_2O.

II. 0,1302 di sostanza dettero 18,4 cc. di Az, misurati a 20°,7 e a 757,4 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_{12}H_{16}N_2O)C_6H_2(NO_2)_3OH$
	I.	II.	
C	50,36	—	49,88
H	4,78	—	4,38
N	—	16,43	16,17

8. *Azione dell'aldeide benzoica sulla trimetiltetraidrochinolina.*

Gr. 5 di trimetiltetraidrochinolina furono posti in apparecchio a ricadere assieme a 5 gr. di cloruro di zinco, 10 gr. di alcool

assoluto, e 2 gr. di aldeide benzoica. Riscaldando a b. m. per circa un'ora e mezza il liquido si colora in verde-scuro, ed anche per raffreddamento non depone sostanza solida. Trattando il prodotto con acqua ed acido cloridrico e filtrando, si ottiene una soluzione, da cui per aggiunta di cloruro sodico si separa il cloridrato della leucobase in forma di precipitato giallo fioccoso. Questo si ridiscioglie nell'acqua e la soluzione dà con cloruro ferrico una intensa colorazione verde. Saturando nuovamente col cloruro sodico si separa una sostanza d'un colore fra il verde intenso e l'azzurro con riflessi metallici, simile al verde di malachite.

La materia colorante è solubile nell'acqua tingendola intensamente in verde. Se la soluzione è molto acida il colore tende più al giallo.

9. *Azione del cloruro di diazobenzolo sulla trimetiltetraidrochinolina.*

In una soluzione cloridrica raffreddata a 0^0, di 4 gr. della base si versa a poco a poco una soluzione diaccia contenente la quantità calcolata di cloruro di diazobenzolo. Il liquido si tinge subito in rosso ed il colore aumenta col riposo. Saturando il liquido con cloruro sodico ed agitando fortemente, si separa dopo qualche tempo una sostanza cristallina d'un colore violetto scuro, con riflessi metallici. I cristallini visti al microscopio hanno l'aspetto di tavolette romboidali. Questo sale si ridiscioglie nell'acqua con parziale decomposizione. Il carbonato sodico (al 10 per cento) mette in libertà la base in forma di una materia oleosa solubile nell'etere.

Facendo gorgogliare l'acido cloridrico secco nella soluzione eterea perfettamente deacquificata si ottiene dopo qualche tempo un deposito di grossi cristalli violetti con riflessi metallici, assai deliquescenti del cloridrato.

Noi abbiamo preparato anche il picrato della base azoica che è del pari una materia colorante.

Trattando la soluzione alcoolica concentrata della base, con una soluzione acquosa e satura di acido picrico si ha, dopo lunga agitazione, un precipitato cristallino, che raccolto su filtro, lavato con acqua e seccato nel vuoto, assume un bel color rosso-violaceo.

Purificato prima per lavamenti con alcool caldo, e poi per cristallizzazione dall'alcool assoluto, bollente, in cui è poco solubile, il composto si presenta sotto forma di splendide tavolette romboidali che fondono a 170° e cominciano a decomporsi a 158°.

La scarsa quantità di sostanza (1), non ci permise di purificarla completamente.

L'analisi di questo prodotto dette però numeri che si avvicinano a quelli richiesti per il picrato dell' *azobenzoltrimetiltetraidrochinolina.*

$$(C_6H_5 . N_2)C_6H_3C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH \quad .$$

0,1468 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,3098 gr. di CO_2 e 0,0700 gr. di H_2O.

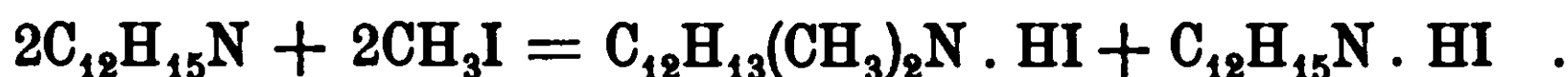
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{24}N_6O_7$
C	57,55	56,69
H	5,29	4,72

La base che noi abbiamo chiamato *trimetiltetraidrochinolina* possiede dunque le proprietà caratteristiche delle chinoline tetraidrogenate e la sua natura chinolica ci pare quindi sufficientemente provata.

10. *Azione del joduro di metile sulla trimetildiidrochinolina.*

L' anno scorso fu da noi dimostrato che l' azione del joduro di metile sulla trimetildiidrochinolina in tubo chiuso a 100° ha luogo molto probabilmente secondo l'eguaglianza:

$$2C_{12}H_{15}N + 2CH_3I = C_{12}H_{13}(CH_3)_2N . HI + C_{12}H_{15}N . HI \quad .$$

Come si operi la separazione dei sali contenuti nel prodotto della reazione, basandosi sulla loro differente solubilità nell'alcool, non occorre qui ripeterlo.

Diremo soltanto che il jodidrato della *pentametildiidrochinolina*

(1) Da gr. 5 di trimetiltetraidrochinolina ebbimo 0,25 gr. di picrato.

separato mediante ripetute precipitazioni con etere anidro dalla sua soluzione alcoolica, ha un punto di fusione un po' più elevato da quello indicato l'anno scorso. Esso fonde a 173° con decomposizione.

L'analisi seguente serve a confermare la sua composizione da noi già determinata.

0,1932 gr. di sostanza diedero 0,3612 gr. di CO_2 e 0,1112 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{20}NI$
H	50,98	51,06
C	6,39	6,07

Dal jodidrato analizzato abbiamo messa in libertà la base per distillazione con potassa. È una materia oleosa, più leggiera dell'acqua, che arrossa all'aria. Bolle intorno a 270° alla pressione di 762 mm..

La pentametildiidrochinolina non dà materie coloranti nè col cloruro di diazobenzolo nè coll'aldeide benzoica.

Trattando la sua soluzione cloridrica, con acido picrico in soluzione acquosa, si separa una sostanza oleosa giallastra, che anche dopo molto tempo non si solidifica. Con cloruro ferrico in soluzione cloridrica forma un precipitato giallo-ranciato cristallino, solubile nell'acqua e difficilmente solubile nell'acido cloridrico concentrato, assai simile a quella che forma la trimetildiidrochinolina.

Dà un cloroaurato facilmente alterabile ed un cloroplatinato che massime col riscaldamento prende un colore rossastro e finalmente bruno.

11. *Riduzione della pentametildiidrochinolina.*

Circa 5 gr. della base ottenuta dal jodidrato analizzato, che fonde a 173°, furono sottoposti alla riduzione con acido cloridrico, e stagno, finchè il liquido, dapprima roseo, diventò del tutto incoloro. L'alcaloide ottenuto per distillazione con potassa, bolle alla pressione di 759 mm. intorno ai 253-254°; è un liquido oleoso, senza colore non alterabile all'aria, più leggiero dell'acqua. La nuova base sciolta in acido cloridrico dà con acido picrico in so-

luzione acquosa un picrato, che per prolungata agitazione diviene cristallino. Cristallizzato parecchie volte dall' alcool assoluto si presenta sotto forma di squamette gialle che fondono a 132-133°.

All' analisi dette numeri concordanti colla formula del picrato della *pentametiltetraidrochinolina*

$$C_6H_4C_3 . (CH_3)_4H_2NCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

0,2292 gr. di sostanza diedero 0,4678 gr. di CO_2 e 0,1194 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}N_4O_7$
C	55,62	55,55
H	5,79	5,55

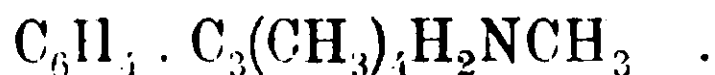
La pentametiltetraidrochinolina riottenuta dal picrato, presenta proprietà analoghe, colla tetraidrochinolina e colla trimetiltetraidrochinolina, rispetto al modo di comportarsi col cloruro di diazobenzolo e coll'aldeide benzoica.

Il cloruro di diazobenzolo reagendo a 0° sulla soluzione cloridrica della base dà una materia colorante rossa.

Se si riscalda una soluzione alcoolica della base con cloruro di zinco ed aldeide benzoica, nelle proporzioni già indicate, si ottiene una leucobase, che ossidata con cloruro ferrico in soluzione cloridrica, dà una colorazione verde intensa. Agitando il liquido con soluzione satura di cloruro di sodio si separa la materia colorante.

La riduzione della pentametildiidrochinolina con alcool amilico e sodio avviene stentatamente. Anche la base che contiene sei metili più dell'indolo, possiede quindi, dopo l' idrogenazione, i caratteri delle tetraidrochinoline.

La sua formula dovrebbe perciò essere la seguente :

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_4H_2NCH_3 .$$

Noi ci riserbiamo l'ulteriore studio di quest'alcaloide.

12. *Azione del joduro di metile sulla pentametildiidrochinolina.*

Per ultimo ci sembrò necessario cercare di determinare quale fosse il limite di metilazione delle basi provenienti dagli indoli. Noi abbiamo perciò trattato la cosidetta *pentametildiidrochinolina*, la cui composizione, dedotta dall'analisi suaccennata del suo jodidrato, corrisponde alla seguente formula :

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 \quad ,$$

con joduro metilico. In questo modo si ottiene il

Jodometilato della pentametildiidrochinolina.

Gr. 12 di pentametildiidrochinolina furono sottoposti in tubo chiuso all' azione del joduro di metile in eccesso. Dopo tre ore di riscaldamento a 100° il contenuto del tubo ha l'aspetto d'una massa solida cristallina, con poche gocce di liquido. Si scaccia il joduro di metile e si trasporta su filtro con etere anidro la parte cristallina. Purificando il composto per precipitazione con etere, dalla sua soluzione in alcool assoluto, si ottiene oltre 6 gr. di prodotto puro che fonde con decomposizione a 174-175°.

L'analisi diede numeri che concordano colla formula

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 . CH_3I \quad .$$

0,2134 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,4080 gr. di CO_2 e 0,1260 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NI$
C	52,10	52,47
H	6,56	6,41

Questo corpo somiglia per il suo comportamento al jodometilato di chinolina (1). La potassa lo scompone mettendo in libertà una

(1) William. Jahresber. der Chemie 1856, 534. — La Coste. Berl. Berichte **15**, 192. — Körner Rend. R. Istituto Lomb. serie II, vol. XIV, pag. 401.

base volatile con vapor acqueo, insolubile nell' acqua e solubile nell'etere.

Distillata con vapore acqueo forma una massa semisolida, più pesante dell'acqua, che non arrossa all' aria e che ha debole reazione alcalina alle carte di tornasole. Si scioglie facilmente negli acidi formando i sali corrispondenti al joduro analizzato.

Il cloroplatinato si forma trattando la soluzione cloridrica della base con cloruro di platino in soluzione concentrata.

Cristallizzato dall'acqua bollente fonde a 175–176° e si presenta sotto forma di aghetti gialli aggruppati insieme.

All'analisi diede numeri che concordano con la formula

$$(C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 . CH_3Cl)_2PtCl_4 \quad .$$

I. 0,1764 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,2744 gr. di CO_2 e 0,0888 gr. di H_2O.

II. 0,1572 gr. di sostanza dettero 0,0362 gr. di Pt.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_{15}H_{22}NCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
C	42,42	—	42,89
H	5,59	—	5,24
Pt	—	23,02	23,15

Il cloroaurato è un precipitato giallo assai poco solubile nell'acqua, che venne cristallizzato dall' acido cloridrico diluito bollente. Per raffreddamento si depone sotto forma di aghetti gialli che fondono a 144–145°.

Una determinazione d' oro dette risultati concordanti con la formula

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 . CH_3Cl . AuCl_3 \quad .$$

0,1996 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0714 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NCl . AuCl_3$
Au	35,77	35,40

Le proprietà della base ottenuta dal jodometilato di pentame-

tildiidrochinolina farebbero supporre che si trattasse realmente di un composto di natura quaternaria.

Essa differisce dagli altri alcaloidi non idrogenati provenienti dagli indoli (la trimetildiidrochinolina e la pentametildiidrochinolina) principalmente per le sue marcate proprietà basiche e per l' indifferenza all' azione dell' aria. La base libera potrebbe esser considerata come l'idrato o l'ossido dell'ammonio quaternario. Ciò che apparisce alquanto strano è il fatto che la base ottenuta dal jodometilato non torna a dare lo stesso composto per trattamento con acido jodidrico.

Facendo passare acido jodidrico gassoso nella soluzione eterea della base, si ottiene un composto cristallino, che dopo ripetute precipitazioni con etere anidro dall'alcool assoluto, in cui è molto solubile, fonde a 183^0, dunque 10^0 più alto del jodometilato primitivo.

Noi riprenderemo lo studio di questo nuovo composto, che non abbiamo potuto analizzare per difetto di materia, e speriamo di poter finalmente risolvere l' intricata questione della metilazione degli indoli, che, come si vede, si riconnette in parte con quella sulla natura dei derivati quaternari delle chinoline. Anche questi richiedono ulteriori ricerche che ci proponiamo di eseguire nel prossimo anno accademico.

Diremo infine che la base ottenuta dal jodometilato di pentametildiidrochinolina non sembra essere in grado di fissare degli altri gruppi metilici e di dare ulteriori derivati più complessi.

Trattandola con joduro metilico si riottiene il jodometilato fusibile a 174-175^0 come lo dimostra la seguente esperienza.

Una quantità di base corrispondente a 1,25 gr. di jodometilato fu riscaldata per 3 ore in tubo chiuso a 100^0 con un eccesso di joduro di metile. Il contenuto del tubo è in parte cristallino. La parte solida, trasportata su filtro con etere anidro pesa circa 0,6 gr. e purificata per mezzo di precipitazione con etere anidro, dall' alcool, fonde a 174-175^0; esattamente come il jodometilato della pentametildiidrochinolina primitiva.

Per distillazione dell' etere che servì a trasportare sul filtro la parte cristallina, rimane un residuo oleoso, che non contiene, a quanto sembra, prodotti di ulteriori metilazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Meta e paranitro-di-parabiossitrifenilmetano;

nota di G. BERTONI e M. ZENONI.

(*Giunta il 23 luglio 1891*).

Fra il gran numero dei nuovi ossinitroderivati del trifenilmetano che si ottengono mediante la reazione di A. Baeyer (da uno di noi applicata ai fenoli ed esposta coi primi risultati nel luglio 1890 (1)) abbiamo dato la precedenza allo studio dei derivati dell'idrochinone per averli già annunziati e come quelli eziandio che in confronto degli altri congeneri sembravano sfuggire ad ogni tentativo di loro formazione, mentre d'altra parte offrivano l'interessante circostanza, per l' ulteriore sviluppo dello studio che ci occupa da qualche anno, di non dare necessariamente origine che ad un composto unico.

Nella presente nota riferiamo pertanto sui prodotti di condensazione delle aldeidi meta-e paranitrobenzoiche coll' idrochinone, riserbandoci di ritornare presto, ora che siamo in possesso dell' andamento della reazione per molte classi di composti organici, con un ricco elenco di questi nuovi nostri corpi.

I.

Metanitro-di-parabiossitrifenilmetano.

Procedendo collo stesso ordine sistematico che ci permise di ottenere gli altri ossinitroderivati (l. c.) riescimmo a preparare questo novello composto seguendo le prescrizioni qui appresso:

Entro bevuta si fanno fondere:

Gr. 4,40 di idrochinone
„ 3,00 di aldeide metanitrobenzoica

appena che la massa è liquida si toglie dalla sorgente calorifica

(1) G. Bertoni. — Di una serie di nuovi ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi. — Rendiconti del R. Istituto Lombardo. Serie II, vol. XXIII, fasc. XV-XVI e specialmente Annuario del Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale in Livorno. Anno I, 1890.

ed in essa si aggiunge circa $^1/_2$ cc. di acido solforico diluito (H^2SO^4 + 10 aq). Interviene tosto una viva reazione che si cerca di completare agitando il miscuglio. Dopo alcuni secondi l'effervescenza diminuisce rapidamente per cessare del tutto entro pochi minuti. Si lascia che nella bevuta la temperatura si abbassi, indi versasi dell' acqua bollente sulla massa ancor calda e si porta a b. m. rimestando per favorire a quelle porzioni di idrochinone e più ancora d' aldeide m-nitrobenzoica sfuggite alla reazione, di sciogliersi. Decantasi, lavasi con acqua bollente ripetutamente sino a che il prodotto generatosi, che si raccoglie facilmente al fondo del vaso sotto forma di una materia rosso-scura, densa, resinoide, non cede pressochè più nulla all'acqua.

Il composto si discioglie allora nell' alcool caldo ed in quantità tale che la soluzione non isoli per raffreddamento alcuna parte del prodotto. Si versa questa nell'acqua fredda secondo le cautele e le indicazioni già ampiamente descritte nella predetta 1ª nota e più estesamente ripetute in quelle che le succedettero (1), per trasformare il precipitato diffuso emulsionato coll' acqua nella forma fioccosa, che si separa facilmente per filtrazione colla pompa.

La depurazione si eseguisce con varie manipolazioni, che per differire alquanto da quelle citate nella prima pubblicazione, conseguentemente anche nelle altre, crediamo opportuno di accennare brevemente.

Il prodotto fioccoso spappolato nell' acqua si tratta con liscivia di soda sino a totale sua soluzione. Si sbatte questa prima con etere solforico poi con ligroina.

Separati questi solventi si precipita dalla soluzione sodica il composto mediante un acido coll' avvertenza di mantenere debolmente alcalino il liquido che così contiene parte delle resine inquinanti la sostanza. Questa separata per filtrazione e lavata si discioglie nella potassa o soda come sopra e riprecipitasi con corrente di CO^2. I fiocchi da rosso amaranto intenso divengono sempre più chiari, in tal modo ripetesi l' operazione una seconda ed

(1) G. De Varda e M. Zenoni. — Sui prodotti di condensazione dell' aldeide metanitrobenzoica col fenolo e resorcina. — Bullettino Farmaceutico, sett. 1890, e Gazzetta Chimica Italiana, febbrajo 1891.

G. De Varda. — Azione della luce sull'anetolo, idem, idem.

una terza volta, poi raccogliesi il prodotto che lavato ben bene asciugasi a 115-120°.

Per depurarlo completamente si riprende con cloroformio, nel quale è poco solubile anche a caldo, ed il residuo dopo raffreddamento nuovamente essiccato si ridiscioglie nell' etere anidro ed infine versasi questa soluzione sotto forma di sottile filo nella ligroina pure anidra, dalla quale si separa il prodotto allo stato di massa fioccosa di un bellissimo color rosa rosso, che per altro va sempre più scomparendo fino a diventare rosa pallido colle successive depurazioni che si compiono sottoponendolo ad una lunga digestione nella ligroina a caldo e ripetendo il giuoco della precipitazione delle sue soluzioni eteree con olii leggeri di petrolio bollenti a diverse temperature, fino a che le proprietà sue non si modifichino più oltre.

Tanti così svariati trattamenti sono indispensabili alla sua depurazione per il motivo che essendo il composto incristallizzabile ed accompagnato da speciali materie resinose, riesce, se non difficile, lunga la separazione di queste ultime che non sempre si possono esportare con un sol solvente, massime poi quando sono di natura indeterminabile come è appunto il caso presente.

La nuova sostanza allo stato puro è amorfa, leggiera, soffice, dotata d' un color roseo, insolubile nell' acqua fredda, pochissimo nella bollente, solubile facilmente e completamente nell' alcool e nell'etere anche a freddo con intensa colorazione rosso amaranto. Nei ripetuti trattamenti coi diversi solventi non si osservò mai alcun residuo che accennasse alla presenza di altra sostanza all'infuori di quella descritta: il prodotto ottenuto dalla condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica coll'idrochinone è quindi unico, cioè non dà indizio di prodotti isomeri, il che è conforme alla teoria, la quale, come fu già detto nella prima nota citata, da simile reazione non prevede che un solo derivato.

Non gode di un punto di fusione fisso, verso 250° divien più scuro ed a 264° comincia ad alterarsi.

Per le altre proprietà (solubilità nei varii solventi organici, negli acidi, ecc.) assomiglia affatto agli ossinitroderivati descritti, e poichè non presentano alcuna differenza sostanziale non val la pena di ripeterle in ogni pubblicazione.

La sua composizione venne stabilita dietro la determinazione dell'azoto.

Gr. 0,597 di sostanza pura, essiccata nel vuoto o su acido solforico, fornirono cc. 18,5 di N nelle condizioni quì appresso:

$$t = 7$$
$$A = 764$$
$$f = 7,5$$
$$d = 779,5$$

da cui si ricava

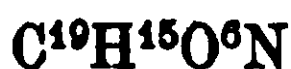
$$V = 17,94$$

e quindi

$$N = 3,77$$

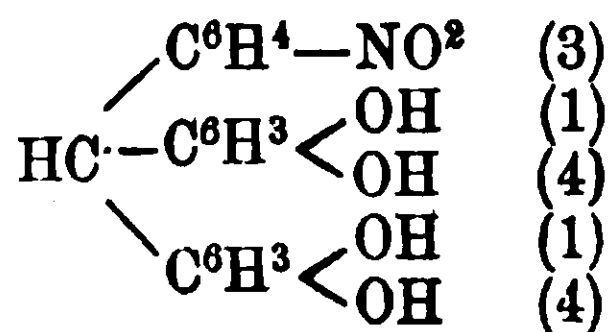
Questi dati analitici ci conducono ad ammettere che nella reazione entrano due molecole di idrochinone, per una molecola di aldeide nitrobenzoica, conforme agli analoghi composti dell'orcina, floroglucina, fenolo, resorcina ed anetolo descritti nelle precitate memorie.

Infatti comparando la composizione centesimale teorica prevista con quella ammessa in base all' N trovato dall' analisi si arriva ad una concordanza abbastanza vicina (benchè l' N sia un poco scarso), da poter concludere che il novello composto debba essere rappresentato colla formola:

$$C^{19}H^{15}O^6N$$

secondo che ci conducono i seguenti risultati:

trovato	calcolato
N = 3,77	N = 3,96

Dietro ciò è fuori di dubbio che la sua costituzione è rappresentabile dallo schema

$$HC \begin{cases} -C^6H^4-NO^2 & (3) \\ -C^6H^3 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} & \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix} \\ -C^6H^3 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} & \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix} \end{cases}$$

e quindi giustamente gli spetta la denominazione di *metanitrodi-parabiossitrifenilmetano* o di *metanitrofenildiidrochinonmetano.*

II.

Paranitrodi-parabiossitrifenilmetano.

Questo secondo nuovo derivato dell'idrochinone si forma seguendo precisamente le norme indicate nella preparazione del primo. La depurazione sua, tranne quelle lievi modificazioni che possono essere suggerite dallo stato fisico del composto stesso, venne condotta in modo affatto analoga al precedente. Ci dispensiamo pertanto ben volentieri dal ripeterla.

Proprietà. — Il prodotto della reazione tra l' aldeide paranitrobenzoica e l' idrochinone, quando è puro ha un aspetto bianco cinereo che ricorda l'argento ridotto col metodo Stas.

Come il suo isomero non si può in nessun modo ottenerlo cristallizzato, è insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nella bollente, molto nell' alcool ed etere, quasi nulla nel cloroformio e petrolio leggiero. Colle soluzioni alcooliche, coll' acido solforico, acetico, ecc., si comporta in modo simile all' isomero testè descritto.

Scaldato rapidamente su lamina di platino od in tubo da saggio manda vapori violetti.

Non gode di alcuna reazione specifica notevole all' infuori del diverso suo colore in confronto del precedente.

Il suo punto di fusione non è determinabile per le stesse circostanze che impediscono di precisare quello dell' altro. Imbruna verso 260^0 ed a 274^0 si gonfia alterandosi.

La determinazione dell' N diede i risultati seguenti :

Gr. 0,3743 di sostanza produssero

cc. 13,—di N

essendo

$$t = 3{,}5$$
$$A = 759{,}4$$
$$f = 5{,}9$$
$$d = 769{,}8$$

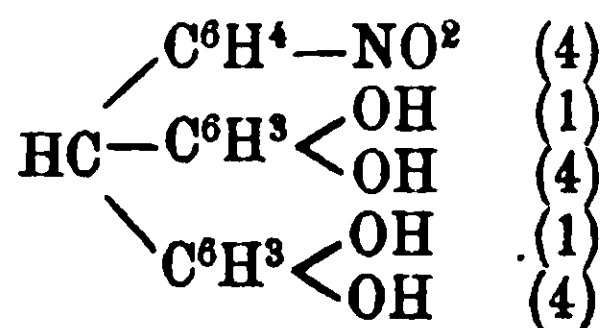
da cui si ricava

$$V = 12,7$$

donde

$$N = 4,26$$

È fuori di dubbio che anche questo nuovo composto gode della stessa composizione e per le ragioni suesposte anche di un'analoga costituzione, che si può esprimere graficamente come segue :

$$HC\begin{cases} C^6H^4-NO^2 & (4) \\ C^6H^3<^{OH}_{OH} & \begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix} \\ C^6H^3<^{OH}_{OH} & \begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix} \end{cases}$$

E perciò si potrà determinare anche come *diidrochinonparanitrofenilmetano*.

Nuove occupazioni ci distolsero dal preparare il terzo isomero quello dell' ortonitrobenzaldeide. Un tentativo fatto avendo dato un prodotto di troppo difficile e lunga depurazione, desistemmo per il momento essendo occupati in altri studi. Lo stesso dicasi dei prodotti di riduzione e dei fenati metallici, ecc., per i quali ci riserbiamo di riferire fra non molto.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale.

Metanitrofenilsantoninmetano ;

nota di GIACOMO BERTONI.

(*Giunta il 23 luglio 1891*) .

In seguito allo studio metodico delle varie fasi della reazione tra le aldeidi nitrobenzoiche ed i fenoli (1) essendo riescitò ad

(1) G. Bertoni. — Di uua serie di nuovi ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi. Rendiconti del R. Istituto Lombardo, luglio 1890 ed Annuario del Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale in Livorno. Anno I, 1890.

estenderla, oltre che ai diversi ossibenzoli anche a varii glucosidi, sostanze indifferenti, canfore, ed eziandio ad alcuni alcaloidi sia vegetali che della piridina, stimai imprudente il ritardare la relazione di uno di questi primi risultati, in attesa che l'intero studio sia compiuto, per la circostanza d'essersi altri autori recentemente posti su questa medesima via (1).

Mi limito pertanto a riferire qui sul prodotto di condensazione dell' aldeide metanitrobenzoica colla santonina anche perchè l' ho già promesso nella mia precitata nota, nella quale dichiarai altresì che non a caso fui ridotto a fare questo tentativo.

Preparazione: — In una bevuta si fecero fondere

Gr. 3,00 di aldeide metanitrobenzoica
con „ 9,84 di santonina;

appena la miscela è liquida scorrevole vi si versano alcune gocce di acido solforico diluito ($H^2SO^4 + 10$ aq) e caldo. Succede una vivace e fugacissima reazione, la massa si inspessisce e solidificasi ben presto. Alternando con acqua, cloroformio, ligroina, alcali e CO^2, alcool, etere, ecc., si viene ad esportare i prodotti che non presero parte alla reazione e le resine formatesi.

Proprietà. — Allo stato puro è una sostanza incristallizzabile, fioccosa, soffice di color giallo aranciato, lievemente insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, acido acetico, ecc.

A 107^0 comincia a rammollirsi senza però fondere, a 120^0 diviene trasparente ed a 138^0 fonde mentre contemporaneamente si imbruna fortemente.

Essiccata nel vuoto su acido solforico e fattane la determinazione dell'azoto si ebbero i seguenti dati:

I. gr. 0,4237 di sostanza fornirono cc. 13,6 di N, nelle condizioni che seguono

$$A = 762,3$$
$$t = 9$$
$$f = 8,5$$
$$d = 585,03$$

dalle quali si ricava

$$V = 13,05$$

(1) Berliner Berichte. Gennajo 1891, pag. 3644.

d' onde

$$N = 3,86$$

II. gr. 0,4318 diedero cc. 15,2 di N, notando che

$$A = 766,4$$
$$t = 7$$
$$f = 7,5$$
$$d = 779,5$$

quindi

$$V = 14,8$$

da cui si ha

$$N = 4,30$$

Questi risultati non concordano per nulla colla formola generale finora osservata nei prodotti di condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica coi fenoli ed altri composti organici; la reazione assunse quindi un altro andamento.

Infatti calcolando per la formola sin quì constatata si avrebbe

$$N = 2,24 \text{ per } {}^0/_0$$

mentre dalle mie due determinazioni si ha in media

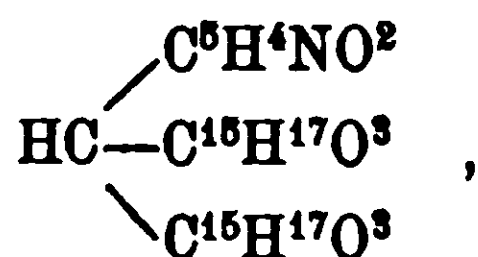
$$N = 4,08$$

Ammettendo che una molecola di santonina combinandosi coll' ossigeno dell' aldeide perda due atomi di H invece di uno, si arriva ad una formola che soddisfa sufficientemente ai numeri trovati dall'analisi e si scosta del tutto dalla formola antica.

Per mettere in evidenza i fatti sui quali mi credo autorizzato a decidermi sulla formola da assegnare al nuovo prodotto, espongo la composizione delle due formole l' antica e la nuova, dal confronto di esse apparirà facile quale si dovrà accettare per il composto analizzato:

I.

Supposto che la reazione avvenga come negli antecedenti fenoli si avrebbe

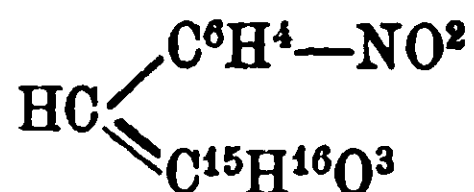
$$HC \begin{cases} C^6H^4NO^2 \\ C^{15}H^{17}O^3 \\ C^{15}H^{17}O^3 \end{cases} ,$$

la cui composizione è

C^{37}	= 444	C	= 70,40
H^{39}	= 39	H	= 6,24
O^{8}	= 128	O	= 21,12
N	= 14	N	= 2,24
	625		100,00

L'N non arriva ai $^2/_3$ della quantità trovata dall'analisi.

II.

Neil'ammissione che entri in reazione una molecola sola di santonina si avrebbe

$$HC\begin{matrix} \diagup C^6H^4-NO^2 \\ \diagdown C^{15}H^{16}O^3 \end{matrix}$$

dalla quale si ricava

C^{22}	= 264	C	= 69,65
H^{21}	= 21	H	= 5,54
N	= 14	N	= 3,69
O^{5}	= 80	O	= 21,12
	397		100,00

L' N è assai prossimo alla quantità riscontrata dall' esperienza.

I numeri trovati sono abbastanza soddisfacenti per ritenere, senza dubbio, che il composto oggetto della presente nota, debba essere espresso da questa seconda formola.

Una determinazione del carbonio mi ha invero dato risultati che si avvicinano più a quelli della prima, ma se si considera la lieve differenza del carbonio nella composizione centesimale delle due formolo, credo sia più savio consiglio far assegnamento sui risultati dell' azoto, ed è perciò che il composto trovato l' ho denominato ;

metanitrofenilsantoninmetano (1).

Lo si potrebbe anche denominare *metanitrobenzilidensantonin*, come recentemente ha fatto Wartanian (Berichte l. c.) colla chinaldina, ma nel mio caso essendo di fronte ad una sostanza quale è la santonina di ignota costituzione e dal momento che l' antica terminologia può ancora essere usufruita, mi sembrò più conveniente mantenere il tipo del trifenilmetano.

Dallo studio dei derivati di questo composto spero trarre deduzioni più positive per la costituzione.

Devo però aggiungere che un tentativo fatto per ottenere il derivato acetilico, nell'intento di avere un composto cristallizzabile, non fornì la combinazione desiderata; sembra quindi che la funzione fenolica siasi spenta.

Intanto prima di istituire altre ricerche sarà meglio preparare i composti isomeri della para ed ortonitrobenzaldeide colla santonina.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale.

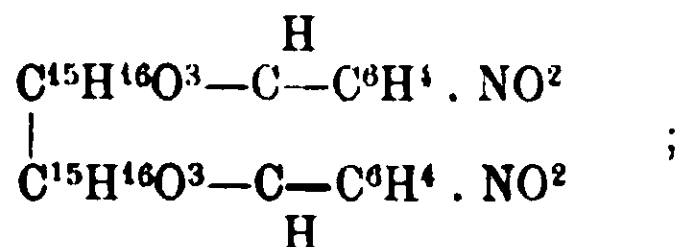
Tre altri nuovi prodotti di condensazione delle aldeidi nitrobenzoiche cogli ossibenzoli;

nota di GIUSEPPE SIBONI.

(*Giunta il 23 luglio 1891*).

L'estensione recentemente data alla reazione di A. Baeyer (2) mi fece sovvenire i primi tentativi sperimentali di tal ordine ini-

(1) La costituzione del corpo ora studiato potrebbe anche essere interpretata come segue :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ C^{15}H^{16}O^{3}-C-C^{6}H^{4}\,.\,NO^{2} \\ | \\ C^{15}H^{16}O^{3}-C-C^{6}H^{4}\,.\,NO^{2} \\ \qquad\qquad\quad H \end{array} ;$$

benchè non manchino analogie di composti simili ottenuti dalle aldeidi coi fenoli nulla mi autorizza ad abbandonare quella che già prescelsi per adottare quest'altra.

(2) G. Bertoni. — " Di una serie di nuovi ossinitroderivati del trifenilmetano ed omologhi. „ — Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, luglio 1890 e più estesamente nell'Annuario del Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale in Livorno. Anno I, 1890.

ziati dal prof. G. Bertoni, fin dal 1883 nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pavia e dietro suo consiglio continuati sotto di lui nell'occasione di preparare il materiale per la mia dissertazione di Laurea, la quale appunto volgeva sulle aldeidi nitrobenzoiche e le loro applicazioni alla sintesi di composti organici (1).

Altre occupazioni mi distolsero di poi dal proseguire in quello studio da me per altro seguito con vivo interesse tantochè alla lettura della memoria del prof. Bertoni provai vivo desiderio di manifestare all' autore l' idea di preparare io pure qualcuno degli innumerevoli derivati che si possono ottenere con tale nuova fase della reazione. Sono lieto che anche in questa occasione il prefato professore m' abbia con pronto e largo appoggio fornito i mezzi necessari per raggiungere il mio intento, per cui ora sono in grado di riferire intorno a tre altri composti della sua serie di nuov ossinitroderivati del trifenilmetano.

Mi dispenso di esporre i procedimenti seguiti per prepararli e depurarli essendo identici, salvo lievi modificazioni per ogni singolo corpo, a quelli dettagliatamente ben descritti dal prof. Bertoni nella citata sua 1ª nota, *madre* di tutte le successive. Limito quindi il mio compito alla sola descrizione delle proprietà principali dei composti ottenuti ed a dare quei dati analitici che possono bastare per comprovare la loro composizione.

I.

Paranitrofenildimetabiossitrifenilmetano.

Preparazione :

Gr. 7,0 di resorcina
" 4,0 di aldeide paranitrobenzoica

vennero fusi insieme, indi trattati con $H_2SO_4 + 1$ aq. (2). Dopo

(1) " Ricerche sull'aldeide ortonitrobenzoica. " — Tesi da me preparata e sostenuta per il dottorato in chimica pura, 9 luglio 1884.

(2) La reazione non avviene direttamente senza acido, come succede per la resorcina e la floroglucina coll'aldeide metanitrobenzoica.

la reazione si precipitò il prodotto con acqua, indi si depurò. Questo che appena formatosi è bruno intenso, diviene in ultimo per le successive purificazioni di un color mattone chiaro. Non cristallizza da nessun solvente ed è insolubile, come gli altri suoi isomeri ed omologhi nell'acqua fredda, pochissimo se bollente, solubilissimo nell'etere, negli alcali, ecc.

La determinazione dell' N condusse a risultati soddisfacenti e (considerata la difficoltà della depurazione di questo genere di prodotti amorfi) tali da essere ritenuti bastevoli per deciderè quale formola gli spetti.

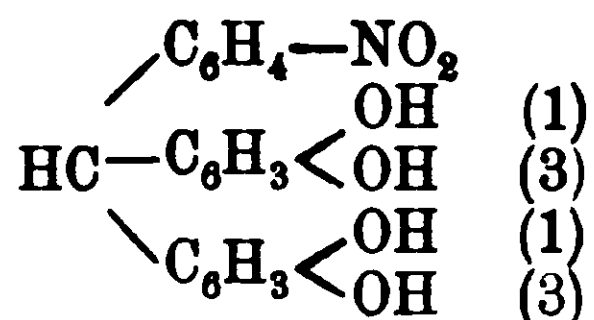
Gr. 0,440 di sostanza diedero:
cmc. 13,4 di N alla temperatura di 5^0 ed alla pressione di 762 mm. cosicchè riferendosi alle condizioni normali di temperatura e pressione si ha:

$$V = \text{cmc. } 12,9$$

da cui si deduce che 100 parti di sostanza contengono in peso

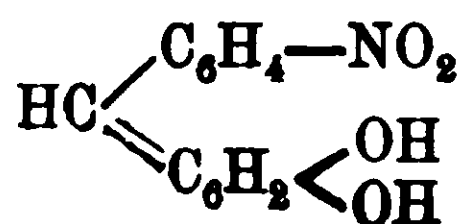
parti 3,73 di N .

Questo numero è assai prossimo a quello corrispondente alla formola:

$$HC \begin{cases} C_6H_4-NO_2 \\ C_6H_3 < \begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (3) \end{matrix} \\ C_6H_3 < \begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (3) \end{matrix} \end{cases}$$

la cui composizione centesimale è:

C_{19}	=	228	C	64,58
H_{15}	=	15	H	4,25
O_6	=	96	O	27,20
N	=	14	N	3,97
		353		100,00

Se nella condensazione coll' aldeide paranitrobenzoica la resorcina entrasse per una sola molecola, allora si dovrebbe avere la formola seguente:

$$HC \begin{cases} C_6H_4-NO_2 \\ \Vert \\ C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{cases}$$

la quale contiene il 5,76 % di N, numero troppo superiore a quello trovato. Perciò il novello composto si potrà ritenere con sicurezza per il

paranitrofenildiresorcinmetano.

Il dimostrare in quali posizioni si trovi collegato il C del metano col C della resorcina mi è per ora impossibile, occorrendo preparare innanzi tutto i principali suoi isomeri e disporre di mezzi maggiori. Tanto meno è quì il momento di discutere sui casi d' isomeria che possono aver luogo, la soluzione di questa parte dell' argomento richiedendo ricco materiale e molto tempo per eseguire le ricerche.

II.

Ortonitrofenildiidrochinonmetano.

Preparasi come il precedente mediante :

Gr. 3,3 di idrochinone
" 2,2 di aldeide ortonitrobenzoica,

solo che devesi adoperare $H_2SO_4 + 10$ aq. Il prodotto greggio ha un aspetto simile a pece, la depurazione riesce se non difficile, delicata; tuttavia sono arrivato ad un sufficiente grado di purezza. In questo stato possiede un color cacao caratteristico. Nelle altre proprietà non si scosta dai suoi composti consimili.
Gr. 0,491 di sostanza diedero :

cmc. 0,491 di N $t = 5^0$ $B = 761,3$

cifre che conducono a

$$V = 16,01$$

da cui si ha

$$N = 4,09$$

la teoria richiede

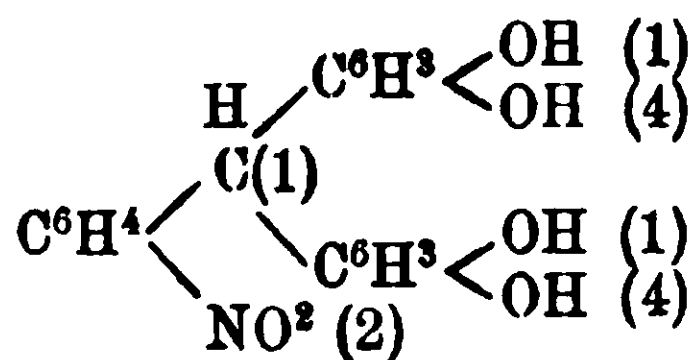
$$N = 3,97$$

Da questi dati e dalle ragioni retroesposte non è da ritenersi latra

composizione all'infuori di quella ammessa per il suo isomero precedentemente descritto e pertanto il prodotto si deve denominare:

ortonitrofenildiparabiossifenilmetano.

Per questo composto è altresì evidente la costituzione prevista dal professor Bertoni nella sua precitata 1ª nota, Annuario citato pag. 22, ossia esso non può essere rappresentato che dallo schema seguente:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad H\diagup C^6H^3 < \begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (4) \end{matrix} \\
\qquad\qquad\ \diagup C(1) \\
C^6H^4 < \qquad \diagdown C^6H^3 < \begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (4) \end{matrix} \\
\qquad\quad \diagdown NO^2 \ (2)
\end{array}
$$

III.

Metanitrofenildiortocresolmetano.

Preparazione:

Gr. 4,3 di ortocresolo
" 3,2 di aldeide metanitrobenzoica

per lieve calore si fondono, si aggiunge $H_2SO_4 + 1$ aq., e dopo la reazione si depura il prodotto che appena formato è di un rosso sangue venoso intenso, ma col procedere delle depurazioni divien rosso sangue arterioso, indi sempre più chiaro. Le sue soluzioni alcooliche sono brune, diluite con acqua si forma la ben nota emulsione biancastra dalla quale non si isola il composto senza l'aggiunta di un acido minerale (H_2SO_4) cho lo precipita allo stato di polvere fioccosa d'un bel rosso porpora.

Questo prodotto quando è puro ha un color cannella Ceyland, le sue soluzioni alcooliche da brune si fanno violette cogli alcali, gli acidi lo precipitano in rosso. ecc.

Gr. 0,432 di sostanza produssero:

cmc. 16,2 di N $\qquad t = 8^0 \qquad B = 759$

donde

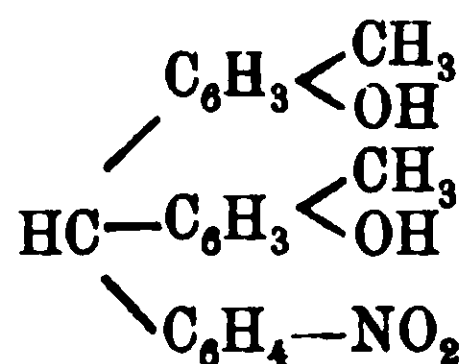
$$V = 15{,}55$$

per cui

$$N = 4{,}51$$

teoricamente l'N dovrebbe essere 4,01.

Considerando la natura del prodotto mi credo autorizzato a sostenere, che esso possiede la composizione corrispondente alla denominazione datagli ossia alla formola :

$$HC\begin{cases} C_6H_3<^{CH_3}_{OH} \\ -C_6H_3<^{CH_3}_{OH} \\ C_6H_4-NO_2 \end{cases}$$

L'analogia della reazione e dei caratteri oltre ai dati analitici confortano questa mia supposizione.

Un tentativo fatto colla pirocatechina e l'aldeide ortonitrobenzoica mi fornì pure il composto desiderato, ma di così difficile depurazione da dover per il momento desistere di studiarlo. Nell'occasione di riferire su altri di questi corpi spero dare notizie anche di esso.

Lodi. Dicembre 1890.

Sui prodotti di condensazione delle aldeidi orto-,meta-e paranitrobenzoica coll' acido salicilico;

nota di G. DE VARDA.

(*Giunta il 23 luglio 1891*).

Nella nota antecedente (1) non manca un cenno allo studio da tempo intrapreso (2) con lo scopo di verificare fino a qual serie

(1) De Varda e Zenoni. Gazzetta Chimica 1891 vol. 1°, pag. 174.

(2) G. Bertoni. Rendiconti del R. Istituto Lombardo (luglio 1890), e più estesamente nell' Annuario del Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale in Livorno, Anno 1, 1890.

fenolica si estenda la condensazione fra nitrobenzaldeidi ed ossibenzoli. I risultati delle ricerche fatte e più sotto esposte conducono a far rilevare, che la studiata reazione avviene anche per un acido ossicarbossilico messo in condizioni da potersi combinare successivamente colle aldeidi o-m-e p-nitrobenzoica.

I prodotti ottenuti sono amorfi e quindi anche di assai difficile depurazione, che si può dire non poter raggiungere in modo da avere all'analisi delle sostanze, numeri che soddisfano pienamente; a tale condizione sono dovute probabilmente le difficoltà che si incontrano nello stabilire il punto di fusione.

Aldeide m-nitrobenzoica ed acido salicilico.

A gr. 7,55 di m-nitrobenzaldeide fusa si aggiungono gr. 13,8 di acido salicilico (quantità richieste per avere un m-nitrobiossicarbossiltrifenilmetano) e si tien agitato il miscuglio che gradatamente si porta a circa 125°, vi si aggiungono grammi 5 d'acido solforico concentratissimo (poco più di una molecola per ogni tre dei composti accennati).

Elevando di qualche grado la temperatura (verso 130°) si nota una reazione vivissima, la temperatura della massa continuamente agitata sale celeremente a 180°, si ha sviluppo di vapor acqueo ed il prodotto presentasi assai denso e di color rosso-bruno.

Senza il concorso dell' acido solforico, nel miscuglio d' aldeide ed ossiacido fusi e portati anche fino a 140° non ha luogo reazione di sorta; impiegando acido solforico meno concentrato ($SO^4H^2 + H^2O$ o $+ 2H^2O$ o $+ 3H^2O$), quanto maggiore è la diluizione tanto meno intensa è la reazione e va diminuendo la quantità di prodotti, che entrano in azione, mentre seguendo il processo indicato il rendimento è quasi teoretico.

Per raffreddamento della sostanza che così si ottiene, si ha una massa solida, rosso-bruna, d'aspetto resinoide, fusibile e poco solubile in acqua bollente.

Allo scopo di depurare il prodotto, che in seguito a vari tentativi lascia poche speranze d'aversi cristallino, si tiene per qualche tempo a b. m. continuamente agitato con acqua calda che di tratto in tratto si rinnova.

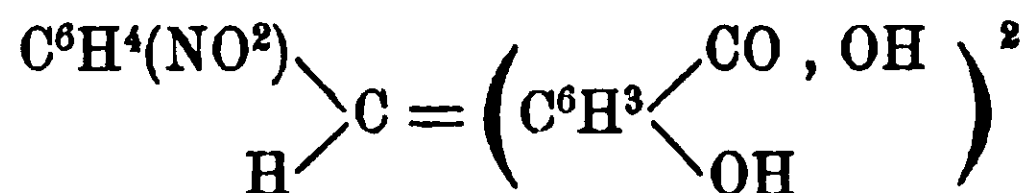
La massa fusa, separata a caldo per decantazione, si scioglie

in alcool e si hà quindi allo stato fioccoso e di color giallognolo, versando detta soluzione in acqua debolmente acidulata con acido solforico; senza il concorso dell' acido la sostanza resta in parte come emulsionata ed una parte si separa sotto forma di resina densa. Il precipitato fioccoso raccolto e lavato su d' un filtro, si versa in una certa quantità d' acqua e poco alcool e si tiene il tutto per qualche tempo a b. m. e continuamente agitato. La massa fusa si separa a caldo per decantazione, si tratta più volte nel modo suddescritto con nuove porzioni d'acqua e replicatamente si scioglie in alcool e trasforma in fiocchi con acqua acidulata. Si essicca in fine a 110^0, si discioglie in etere anidro e si cangia in un precipitato fioccoso colorato in giallo versando la soluzione eterea nella ligroina anidra. La sostanza così separatasi, si raccoglie su d'un filtro, si lava e versa in quantità abbondante d'etere di petrolio, che si tiene per circa sei ore all' ebollizione. Il prodotto fioccoso in seguito a tale trattamento ammassatosi, viene raccolto, esposto ad una corrente d' aria secca, ripetutamente disciolto, riprecipitato e riscaldato con ligroina nel modo sopradescritto.

L'etere scioglie talvolta incompletamente il prodotto, che filtrato lascia un residuo sempre minimale e d'aspetto di resina quasi nera e densa.

La sostanza viene quindi polverizzata e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico.

Il composto così ottenuto è un *m-nitrobiossicarbossiltrifenilmetano.*

$$\begin{matrix} C^6H^4(NO^2) \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} C = \left(C^6H^3 \begin{matrix} \diagup CO, OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \right)^2$$

come lo dimostra la seguente analisi:

Gr. 0,4096 di sostanza diedero cc. 13,3 di N alla temperatura di 7^0 ed alla pressione di mm. 756,6.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{21}H^{15}NO^8$
N	3,91	3,42

Il prodotto puro è amorfo giallognolo, quasi senza odore e sa-

pore, non presenta un punto di fusione ben determinabile , verso i 200° si fa bruno ed a 210° è quasi nero e parzialmente fuso, aspetto che conserva anche fino ai 220°.

È pochissimo solubile nell'acqua fredda, un po' più se bollente, in cui resta come emulsionato e deposita in forma di polvere leggermente tinta in giallo dopo parecchi giorni; l'aggiunta di poche goccie d'acido minerale accelera la precipitazione e determina una colorazione giallo-cupo nel prodotto. Nell' etere, nell'alcool e nell'acido acetico è discretamente solubile, pochissimo nella ligroina, nel benzolo, nel cloroformio e nel bisolfuro di carbonio.

Gli idrossidi di potassio, di sodio, di bario, formano con esso sali, dalle cui soluzioni acquose gli acidi minerali lo riprecipitano apparentemente inalterato. L' acido solforico concentrato e freddo non lo discioglie , caldo ne muta il colore in rosso-bruno e ne scioglie una piccola parte.

Non è distillabile, nè sublimabile, brucia assai difficilmente anche nell'ossigeno.

Aldeide o-nitrobenzoica ed acido salicilico.

Il processo seguito nel preparare il nuovo prodotto di condensazione, cioè un o-nitrobiossicarbossiltrifenilmetano, è ancor quello sopradescritto per il m-derivato.

Torna quì opportuno rendere meno viva la reazione fra ossiacido ed aldeide impiegando acido solforico diluito ($SO^4H^2 + 2H^2O$), del resto messi i composti nelle già note condizioni reagiscono presentando fenomeni accompagnatori pressochè identici a quelli di cui si è già fatta menzione nel primo capitolo.

Il prodotto della reazione è una massa solida, nera, d' aspetto resinoide, fusibile ed un po' solubile nell'acqua a 100°. La sostanza così ottenuta, riusciti vani diversi tentativi per averla cristallina, fu sottoposta al metodo di depurazione seguito nel preparare il m-derivato. Nell'andamento dell' operazione si rese solo degno di nota il fatto della costante parziale solubilità del prodotto nell'alcool e nell'etere; le porzioni insolubili piuttosto rilevanti avute in varie riprese si presentarono sempre dello stesso colore caffè-scuro, vennero pel momento trascurate e separate per mezzo di filtrazione.

Il prodotto polverizzato e lasciato essiccare nel vuoto sopra l'acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3286 di sostanza fornirono gr. 0,7473 di CO^2 e gr. 0,1181 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{21}H^{15}NO^8$
C	62,02	61,61
H	3,99	3,66

I numeri, come si vede, concordano abbastanza bene con quelli richiesti dalla formola d'un *o-nitrobiossicarbossiltrifenilmetano*.

La sostanza pura presentasi amorfa, di color caffè, senza odore e sapore; il punto di fusione non è ben determinabile, a 214-216° si fa quasi nera, aumenta di volume e sembra totalmente fusa.

È alquanto solubile nell'acqua calda, assai meno se fredda; nelle soluzioni raffreddate la sostanza si presenta emulsionata e facilmente precipitabile in fiocchi giallo-bruni per l'aggiunta di poche goccie d' acido minerale. Nell' etere e nell' alcool è parzialmente solubile, senza residuo nell'acido acetico, pochissimo nella ligroina, nel benzolo, nel cloroformio e nel bisolfuro di carbonio.

Vien precipitato in forma di fiocchi di color caffè dalla soluzione alcoolica per mezzo dell'acqua leggermente acidulata (SO^4H^2 o HCl) e dalla soluzione eterea coll'etere di petrolio. Di fronte agli idrati alcalini ed alcalino-terrosi ripete il comportamento osservato pel m-derivato. Si scioglie nell' acido solforico e da esso si isola in fiocchi caffè per aggiunta d'un eccesso d'acqua.

È di difficile combustione, non distillabile nè sublimabile.

Aldeide p-nitrobenzoica ed acido salicilico.

Il metodo seguito nella preparazione del m-derivato è stato qui pure impiegato senza varianti degne di nota; i fenomeni che accompagnano la reazione non sono, si può dire, che una ripetizione di quelli osservati per gli altri due prodotti di condensazione suddetti.

Una massa solida d'aspetto di resina rosso-violetta rappresentai

il prodotto della reazione, il quale è fusibile e poco solubile nell'acqua calda.

La depurazione della sostanza fino ad ora incristallizzabile, venne praticata coi mezzi adottati nei due casi precedenti; nei trattamenti con etere comportasi in modo del tutto analogo a quello indicato pel m-composto.

Polverizzato nel vuoto sopra l' acido solforico il prodotto sufficientemente puro venne analizzato e considerato quindi per un *p-nitrobiossicarbossiltrifenilmetano* come lo fanno rilevare le seguenti cifre:

Gr. 0,4038 di sostanza dettero cc. 13 di N alla temperatura di 7° ed alla pressione di mm. 762,2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{21}H^{15}O^{8}N$
N	3,91	3,42

Allo stato di purezza il composto è amorfo rosso-cupo, quasi senza odore e sapore; sopra i 200° imbrunisce, a 215° circa è rammollito e si presenta maggiormente tinto in bruno, caratteri che conserva per varî gradi di temperatura sopra i 215° senza permettere di fissare un punto di fusione netto.

È poco solubile nell' acqua bollente, assai meno se fredda; vi resta emulsionato e suscettibile di facile precipitazione solo dietro aggiunta di poco acido minerale. Nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico è discretamente solubile; pochissimo nella ligroina, nel benzolo, nel cloroformio e nel bisolfuro di carbonio. Precipita in fiocchi rosso-cupi dalla soluzione alcoolica versata in acqua debolmente acidulata (SO^4H^2, ClH) e dalla soluzione eterea aggiunta a poco a poco ad abbondante quantità d'etere di petrolio.

Cogli idrati alcalini ed alcalino terrosi si comporta come l'o- e il m-derivato nelle identiche condizioni. Nell'acido solforico è poco solubile tanto a freddo che a caldo e muta il colore in rosso-violetto. Non si lascia distillare, nè sublimare e brucia difficilmente perfino in una corrente d'ossigeno.

Lo studio sull'argomento sarà oggetto di ulteriori ricerche.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale.

Ricerche sulle carbazocridine.

III. Disidratazione di ammidi insieme a derivati del difenile.

di D. BIZZARRI.

(*Giunta il 1 agosto 1891*).

Le ricerche seguenti non comprendono lo studio di tutti i prodotti finali delle singole reazioni, ma di quelli che interessavano per confermare la costituzione delle sostanze che ho designato come acridine del carbazol. Sebbene non sia riesoito ad ottenere queste partendo da un composto non azotato del difenilene, pur tuttavia i resultati conseguiti vengono in appoggio ai precedenti per ragioni di analogia con la formazione delle acridine dalle ammidine corrispondenti.

Acetammide e ossido di difenilene.

Comparando la struttura del furfurano con quella del pirrolo, quella del cumarone con l' indolo, risulta evidente la correlazione tra ossido difenilenico e carbazolo: quindi la sostituzione all' ossigeno dell' ammidogeno, o di un gruppo sostituito deve condurre alla sintesi del carbazolo o derivati; se il gruppo fosse, ad es., l' immidoacetile (N . CO . CH_3) si avrebbe l' acetilcarbazolo che per disidratazione ulteriore fornirebbe la metilcarbazocridina.

Ciò nella ipotesi che l' ossido difenilenico attualmente noto sia il diortoderivato, il che, per quanto io mi sappia, non è ancora provato. Ma la formazione pirogenica dal fenolo e ossido di piombo rende probabile tale ipotesi; è razionale difatti che in una prima fase si formi dell' ossido di difenile per scomposizione del fenato di piombo: e in una seconda, l' ossido di difenile per azione di PbO si trasformi in ossido di difenilene (come il difenilmetano dà fluorene, la difenilammina carbazolo etc. etc.); reazioni nelle quali si hanno appunto ortoderivati.

In pratica la difficoltà di simile sostituzione è grande, sia per la resistenza che offre il composto difenilenico, che non cede l'ossigeno neppure allo zinco ad alta temperatura, sia per il carattere stesso della reazione. Tuttavia ho tentato di condensare con l'os-

sido in questione la acetammide, considerando che essa non contiene nuclei aromatici che possano reagire per proprio conto sull' ossigeno difenilenico. Nella ipotesi che la perdita di acqua avvenisse a spese di una sola molecola si otterrebbe come prima disidratazione l' acetilcarbazolo; ovvero una difenilina ortodiacetilica, nel caso che vi concorressero due molecole di ammide.

Ho preparato l' ossido di difenilene col metodo di Graebe (1). Da 700 gr. di fenolo ho ottenuto gr. 517 di distillato, dal quale ricavai gr. 32,5 di ossido grezzo, e per successive cristallizzazioni con alcool ho avuto il composto in laminette bianchissime, simili a quelle della naftalina. Ho fatto reagire più volte questo corpo intimamente mescolato, in pesi equimolecolari, ad acetammide e a cloruro di zinco od anidride fosforica in eccesso. Tralasciando i particolari, accennerò solo, che, in diverse condizioni di temperatura, l' ossido di difenilene è rimasto per la massima parte inalterato, e si son formate resine insolubili in alcool ed in acido acetico, senza traccia di metilcarbazocridina, o di altri composti ben definiti. D'altra parte l'acetammide sotto l'azione del disidratante, si è trasformata completamente in acetonitrile.

Spero di ottenere una condensazione dell' acetammide, quando mi sarò procurato l' ortodifenolo di Hodgkinson e Matthews, più facilmente reazionabile.

Acetammide e carbazolo.

Ho scaldato per otto ore, in bagno d' olio, a $+$ 150-160^0, una miscela intima di gr. 8 carbazolo, gr. 4 acetammide, asciutta, e gr. 7 di anidride fosforica ben secca. La massa divenne brunapeciosa: il prodotto della reazione l'ho esaurito con alcool mescolato con acido acetico glaciale, filtrando il liquido caldo sull' ammoniaca concentrata; rimane un residuo resinoso bruno insolubile e precipita in seno della ammoniaca una massa giallo-bruna: si forma anche un po' di etere etilacetico. La massa raccolta su filtro, lavata prima su questo, poi per decantazione, asciugata a stufa, pesava gr. 4. Una porzione l'ho fatta digerire a temperatura ordinaria con acido cloridrico molto diluito; filtrando dopo alcuni

(1) Berichte VII, pag. 396.

giorni, il filtrato non fornì precipitato alcuno con soda, nè con cloruro di platino; ridotto per evaporazione a b. m. a piccolissimo volume, lasciò per evaporazione un tenue residuo cristallino, sul quale era impossibile proseguire le ricerche, per la debole quantità. La porzione principale fu trattata con acido acetico misto ad aeido cloridrico fumante, e nuovamente filtrato sulla ammoniaca; rimase sul filtro un miscuglio di resine e di carbazolo, e precipitò nella ammoniaca una massa giallo-bruna, che dopo completo lavacro ed essiccamento si fece cristallizzare più volte dal benzolo bollente, con l'aggiunta di carbone animale.

Per evaporazione del solvente, si ottiene un residuo cristallino disseminato al centro e agli orli della cassula: La parte centrale fonde a $+ 216^0$ ed è costituita da carbazolo, misto alla seconda materia. La parte cristallizzata alla periferia presenta tutti i caratteri della metilcarbazocridina, da me descritta.

Ha l'aspetto cristallino consueto, scaldata in tubi capillari, comincia già a rammollirsi a $+ 168^0$ e fonde completamente a $+ 173^0$. Con gli acidi picrico, acetico e con l'alcool cloridrico dà le caratteristiche reazioni e colorazioni: la colorazione rosso-cremisi con dicroismo azzurro alla superficie si rende visibilissima trattando con gas cloridrico secco la soluzione acetica od alcoolica. L'eccesso di alcool dissocia il composto e la colorazione si ripristina per addizione di gas cloridrico. Lo zinco in polvere scolora la soluzione acetica del composto.

Combustione in atmosfera di CO_2. Materia seccata alla stufa a $+ 80^0$ gr. 0,1150. Voi. di N umido cc. 7,9; $H = $ mm. 744,5; $t = + 25^0$ C.

Per la formola $C_{14}H_9N$ della metilcarbazocridina si ha:

	trovato	calcolato
N %	7,49	7,33

Benzammide e carbazolo.

Furono intimamente mescolati gr. 4 di carbazolo, gr. 3 di benzammide e gr. 8 di P_2O_5 ben asciutte: si scaldarono in bagno di olio a $+ 150^0$ per 9 ore. Al prodotto della reazione si aggiunse alcool carico di acido acetico, e dopo lieve riscaldamento si filtrò

su ammoniaca concentrata. La materia si sciolse quasi completamente, e dal filtrato precipitò in seno dell' ammoniaca una massa giallo-rossastra, insieme a un po' di benzonitrile; si raccolse su filtro, si lavò completamente, poi fu asciugata prima tra carta, poi in stufa a + 100°. Il suo peso era di gr. 3,5. Una porzione si trattò con acido cloridrico diluito, come nel caso precedente, e i risultati furono consimili. La porzione principale rimanente si digerì con acido acetico a temperatura ordinaria, e si filtrò sopra l' ammoniaca diluita. Il precipitato bianco-giallastro fu raccolto, lavato e seccato a + 70°. Finalmente si sciolse in benzolo, con aggiunta di carbone animale, e si fece evaporare il solvente.

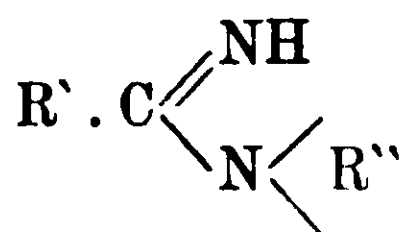
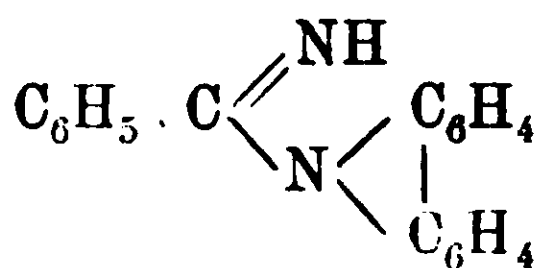
La materia cristallizza in aghetti minutissimi aggruppati a sferule bianco-giallastre: è solubile in alcool: con acido picrico si colora in verde. Sciolta in alcool, l'acido cloridrico gassoso determina una colorazione verde intenso, e modificando la diluizione si ottengono i soliti fenomeni di dicroismo, proprii della fenilcarbazocridina. Con acido acetico queste colorazioni sono ancor più evidenti. Con zinco in polvere la soluzione si decolora, e la materia primitiva si ripristina mediante l'azione del bicromato potassico. Fonde a + 186°,—contraendosi notevolmente di volume verso + 160°,—in liquido verde cupo; si scompone a temperatura più elevata nel modo consueto.

Combustione in corrente di CO_2. Materia essiccata in stufa a + 70° gr. 0,3064. Volume di N umido cc. 18,8; H = mm. 744,1; t = + 25° C.

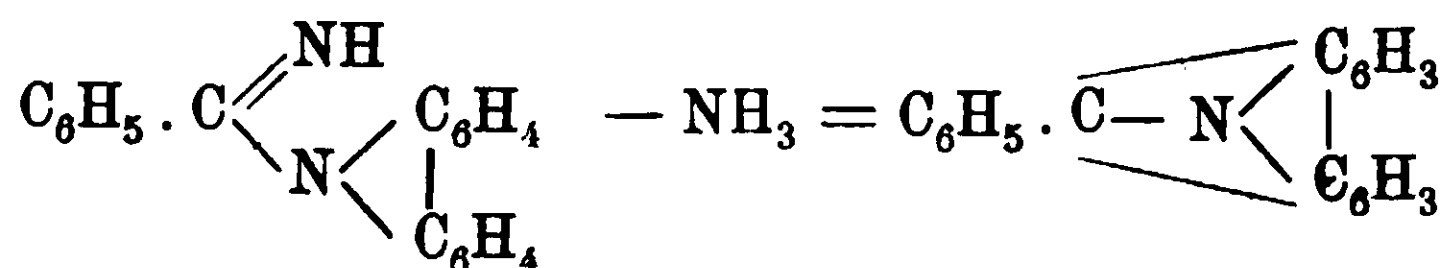
Per la formola $C_{19}H_{11}N$ della fenilcarbazocridina si ha:

	trovato	calcolato
N °/₀	6,69	6,44

La formazione delle due carbazocridine mediante le ammidi può interpretarsi come originata dalla decomposizione di ammidine corrispondenti del carbazolo, che si formerebbero da questo per azione del nitrile in *statu nascendi*. Le ammidine della composizione

$R'.C\begin{cases}=NH\\-N\langle R''\end{cases}$ rispettivamente $C_6H_5.C\begin{cases}=NH\\-N\langle\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\end{cases}$

appartengono a un tipo sconosciuto fin'ora. Non è inverosimile che

quelle del carbazolo sieno instabilissime, sia per il carattere indifferente di questo corpo, che ha un contegno ben differente dalla difenilammina, sia per la maggiore vicinanza e il carattere più elettronegativo dei gruppi fenilenici: cosicchè, appena formatesi, specialmente in presenza di una anidride acida, si scompongono a temperatura relativamente bassa secondo il comportamento delle ammidine del tipo $R.C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup R' \\ \diagdown R' \end{matrix} \end{matrix}$ come per es.:

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} \end{matrix} - NH_3 = C_6H_5.\overline{C}-N\begin{matrix} \diagup C_6H_3 \\ | \\ \diagdown C_6H_3 \end{matrix}$$

e con questo si può giustificare di non aver trovato nel prodotto della reazione basi, che formino cloridrati solubili in acqua.

Rimane però da stabilire se le condizioni sperimentali sieno efficaci per la produzione delle ammidine. Si sa infatti che le ammidine del tipo asimmetrico sopra citato si producono per azione dei nitrili, scaldati per 5 o 6 giorni, in tubi chiusi, insieme ai *cloridrati delle ammine secondarie* e non con le basi libere (1). È quindi indispensabile verificare se le ammidine in questione si possono originare dall'azione del nitrile allo stato nascente, in presenza di anidride fosforica, a pressione ordinaria, e con minore durata di riscaldamento. È a questo scopo che furono dirette le seguenti esperienze.

Acetammide e difenilammina.

Furono scaldati, per circa 10 ore, a $+150^0$ in bagno d'olio, gr. 8 di difenilammina, gr. 4 di acetammide asciutta, e gr. 6 di anidride fosforica secca, intimamente mescolate. Verso $+110^0$ cominciò lo sviluppo di acetonitrile, poi la massa divenne brunoresinosa. Col raffreddamento si divise in due strati; il superiore era costituito da difenilammina e fu separato dopo fusione. La massa fu trattata con acido cloridrico diluito a temperatura ordi-

(1) Bernthsen. Annalen der Chem. B. 192, 4.

naria. Il liquido era giallo-verde, non fluorescente: con eccesso di acqua precipitò una materia resinosa scura, e della difenilammina inattaccata. Al filtrato, che non precipitava più oltre con acqua, si aggiunse cloroformio, poi idrato sodico in eccesso e si agitò vivamente; il solvente fu separato e distillato. Si ridisciolse il residuo in acido cloridrico acquoso e si precipitò più volte con ammoniaca; il precipitato asciutto fu trattato con etere di petrolio. Questo sciolse una materia oleosa, che si concretò sotto la macchina pneumatica in cristalli.

La materia ha l' aspetto di foglietto solubilissime in alcool ed acido cloridrico, dotate di energica reazione alcalina in soluzione alcoolica, non aventi la reazione della difenilammina, fusibili a + 64° e precipitabili con cloruro di platino, in polvere giallastra bruna. In questa ricerca, avendo per errore trattato la soluzione cloridrica con ammoniaca, ho perduto molto prodotto (1), ma i caratteri della sostanza si approssimano a quelli della etenilisodifenilammidina di Bernthsen.

Benzammide e difenilammina.

Furono mescolati gr. 4 di difenilammina, gr. 3 di benzammide, e gr. 8 di P_2O_5 ben secca e scaldati a + 170-180° durante 21 ore, a bagno di olio. La massa siropposa, di color verde-cupo di forte odore di benzonitrile, si tenne in contatto di acido cloridrico diluito a temperatura ordinaria per 24 ore. Si filtrò, si trattò il residuo con acqua calda e carica di acido cloridrico e si filtrò di nuovo dopo raffreddamento. Il liquido era giallo-verdastro, privo di fluorescenza. Si precipitò frazionatamente con ammoniaca per tre volte consecutive; con le prime precipitazioni si separò una materia molto colorata, con la terza si ebbe una massa biancogiallastra che fu raccolta su filtro e lavata completamente con acqua fredda, fino a reazione negativa del nitrato argentico. Infine si terminò di purificare la materia con nuova precipitazione e cristallizzazioni successive dai solventi.

Le proprietà della materia ottenuta, (circa ½ grammo) dimostrano con certezza trattarsi di benzenilisodifenilammidina.

(1) Annalen der Chem. B. [illegible], pag. 25 e 27.

È una materia costituita da un aggregato di bei prismi aciculari intrecciati, di splendore madreperlaceo. Fonde a $+ 106^0$, e rimane soprafusa a temperature molto inferiori.

È poco solubile in etere, assai in alcool. Dall' etere si depone sotto forma di olio che si concreta a poco a poco in cristalli.

La soluzione alcoolica diluita imbluisce energicamente la carta di tornasole.

Si scioglie immediatamente in acido cloridrico freddo con colorazione giallo-pallida, senza presentare alcuna fluorescenza.

Il cloridrato sciolto in alcool riprecipita per addizione di etere.

Non dà reazione della difenilammina trattata con H_2SO_4 e HNO_3 ovvero sciolta in HCl fumante e aggiuntovi goccia a goccia HNO_3.

Bollita con H_2SO_4 lo colora in violetto.

Mantenuta alquanto tempo in fusione sviluppa benzonitrile; il residuo si scioglie in HCl fumante con la fluorescenza propria della fenilacridina, e dà con l' acido nitrico intensamente la reazione della difenilammina; si scompone quindi nei due modi indicati da Bernthsen.

Sciolta in etere, e trattata la soluzione con acido cloridrico gassoso, si ha un precipitato bianco che poi si addensa sotto forma di olio, e col riposo si concreta in aghetti bianco-giallastri, lunghi circa 2 mm.; questi cristalli fondono a $+ 219^0$ in liquido verde, sviluppando odore di benzonitrile. Sono solubili in alcool, e in acqua fredda, e l'ammoniaca ne riprecipita la base in fiocchi bianchissimi.

Il cloroplatino ottenuto dalla soluzione acquosa del cloridrato ora descritto, mediante precipitazione frazionata con cloruro platinico, dopo lavacro con acqua, alcool, ed etere, e prosciugamento a $+ 40^0$, ha dato:

Gr. 0,1968 dettero per calcinazione gr. 0,04125 di Pt.

Per la formola $[C_{19}H_{16}N_2, HCl]_2, PtCl_4$ si calcola:

	calcolato	trovato
Pt %	20,64	20,96

Risulta quindi che le ammidine di Bernthsen possono ottenersi dalla azione delle ammidi sulla difenilammina in presenza di ani-

dride fosforica; quindi è giustificato che reazioni di egual natura abbiano luogo, come fase transitoria, nella formazione delle carbazocridine, sebbene possa sembrare difficile di isolare i composti intermedi.

Può nascere il dubbio che la formazione delle carbazocridine sia dovuta invece all' azione del carbazolo sugli acidi messi in libertà dalle ammidi per l' azione della anidride acida. Infatti, scaldando a temperatura elevata, il miscuglio di acetammide e P_2O_5 si ottengono tracce di acido acetico e cianidrico, che si tolgono mediante la potassa (Buckton ed Hofmann). Ammesso questo, l'apparizione di quei corpi non dovrebbe però costituire uno dei prodotti principali, ma rappresentare delle tracce. Facendo però reagire sostanze ben secche, e nelle condizioni indicate di temperatura, la produzione di acidi liberi, se ha luogo, è così piccola da sfuggire ai reattivi.

Infatti, scaldando in stortina gr. 2 di acetammide asciutta e gr. 6 di P_2O_5 ben secca, a bagno d'olio, e a temperatura che non oltrepassi i $+ 160^0$ si ottiene un distillato che, dibattuto con acqua, e filtrato per filtro umido, quindi alcalizzato lievemente con ammoniaca, non dà col cloruro ferrico la colorazione rossa dell' acetato. Un saggio di confronto in condizioni identiche dette la reazione visibile con cg. 5 di acido, diluiti in 10 cc. di acqua.

Inoltre furono scaldati a bagno d' olio gr. 2 di benzammide secca, e gr. 6 di anidride fosforica asciuttissima a $+ 150^0$; il contenuto del pallone fu ripreso con benzolo caldo, filtrato, ed evaporato liberamente a temperatura ordinaria. Il residuo della evaporazione fu trattato con ammoniaca, filtrato, ed evaporato di nuovo a b. m. fino a secco: il residuo ripreso con piccola quantità di acqua. Esso non dette col cloruro ferrico, alcun deposito di benzoato di ferro; mentre si ottenne immediatamente precipitato con saggio di confronto praticato sopra 1 cg. di benzoato sodico sciolto in 12 cc. di liquido.

Quindi, anche se, nei due casi, acidi liberi si sono formati, ciò è avvenuto in proporzioni inferiori ai limiti accennati per la dose adoperata di materie reagenti: e perciò senza influenza sui resultati.

Una controprova nella azione della barite caustica sulla benzamimde e il carbazolo non può essere data, perchè la produzione del

nitrile avviene ad una temperatura che scomporrebbe le basi che potessero formarsi.

Ancor meno verosimile è poi la ipotesi della idratazione dei nitrili nelle esperienze da me registrate, giacchè tal reazione avviene solo in presenza di acidi diluiti.

Torino. R. Istituto Tecnico. 1891.

Sul nitrato dell' etilidenlattato metilico;

nota di G. DE. VARDA.

(*Giunta il 23 luglio 1891*).

Durante le ricerche che sono avviate in questo laboratorio per ottenere dei composti esplosivi (1) mi venne affidato lo studio di questo nuovo etere nitrico.

Desso si ottiene impiegando l' α-ossipropionato metilico che in porzioni di 10 cc. ciascuna, si fa sgocciolare in 30 cc. di un miscuglio di due volumi di acido solforico 1,84 ed un volume d'acido nitrico 1,4 , liquidi questi che si avrà l' avvertenza di adoperare e mantenere durante l'operazione ad una temperatura sotto a 0^0.

Ad impedire eventuali reazioni secondarie per un repentino parziale riscaldamento dei liquidi è consigliabile durante l' addizione del lattato metilico alla miscela acida, di tener continuamente agitato il tutto, pratica che si continua ancora per qualche tempo allo scopo di completare la reazione.

Si versa quindi la massa liquida in abbondante quantità d'acqua e ghiaccio e si raccoglie l' olio pesante, leggermente giallognolo, che si isola.

Avuta così in diverse riprese una certa quantità di prodotto, si lava ripetutamente prima con acqua, poi con una soluzione molto diluita di carbonato sodico e di nuovo con acqua; si raccoglie e

(1) G. Bertoni. Di due nuovi eteri nitrici tetrilici. (Questa Gazzetta 1890, e più precisamente nell' Annuario del Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale in Livorno. Anno I, 1890, pag. 2, 7 e 8).

si mette per parecchi giorni in contatto con nitrato di calcio anidro, che più volte si rinnova.

Ad una prima distillazione il composto così essiccato fornisce la maggior quantità di prodotto incolore (circa due terzi) fra 166° e 168° (non corretto), piccole porzioni passano a qualche grado di temperatura più basso e quasi tutto il resto a 168-175° con indizi di scomposizione.

Per impedire una fortuita, anche minima, decomposizione del prodotto in causa dell' elevata temperatura torna utile distillare nel vuoto frazionatamente la porzione di liquido raccolta a 166-168°. Meno piccole quantità il liquido tenuto a bagno ad olio passa fra 85° e 87° (termometro non immerso nel vapore) alla pressione di mm. 85.

Raccolto e sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

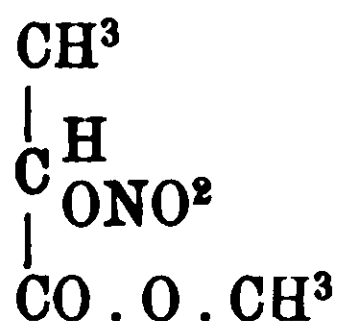
Gr. 0,1883 di sostanza fornirono:

N = 15,1 cc.
T = 9°,2
B = 763,2 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^4H^7O^5N$
N	9,67	9,39

Evidentemente i numeri non si scostano molto da quelli richiesti dalla formola

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H \\ ONO^2 \end{smallmatrix} \\ | \\ CO.O.CH^3 \end{array}$$

e la nuova sostanza quindi pel suo modo di formazione e proprietà non potrà essere che il

nitrato dell'etilidenlattato metilico.

Il prodotto puro presentasi senza colore, d'odore etereo e sapore grato e dolciastro in principio, poi bruciante, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico, nel benzolo,

nel cloroformio e nel bisolfuro di carbonio ed è poco solubile nella ligroina. Nell' acido solforico o cloridrico caldi si scompone con sviluppo di vapori nitrosi; acceso brucia facilmente con fiamma olivastra.

È più denso dell' acqua, come lo dimostra anche la seguente esperienza: a gr. 6,2462 di sostanza corrisposero gr. 5,0017 di acqua a volume, temperatura (7^0) e pressione (mm. 761) eguali; il suo peso specifico è quindi: a $+ 7^0$ e mm. $761 = 1,2488$.

Livorno. Laboratorio di Chimica Generale della R. Accademia Navale.

Determinazione volumetrica del mercurio;

di RODOLFO NAMIAS.

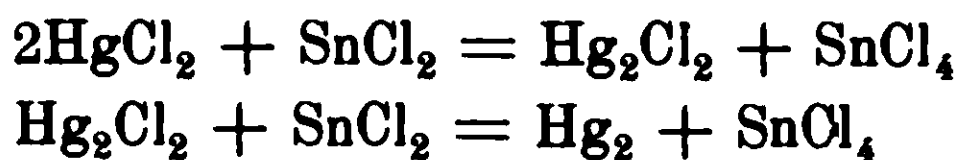
(*Giunta il 5 agosto 1891*).

Il metodo volumetrico che vado ad esporre non può applicarsi che al bicloruro di mercurio; tutti gli altri composti di mercurio devono essere trasformati in bicloruro.

Il nitrato mercurico dovrebbe quindi essere trattato con HCl in eccesso ed evaporato a secco; i sali mercurosi con HCl e clorato di potassio evaporando pure i liquidi a siccità.

Nelle evaporazioni a secco delle soluzioni di bicloruro di mercurio devesi procedere con gran cautela, e sempre ad una temperatura inferiore all' ebollizione, per evitare perdita di sale per volatilizzazione.

Il principio su cui si basa questo metodo volumetrico è il seguente: Se ad una soluzione di bicloruro di mercurio leggermente acida di HCl, si aggiunge una soluzione di cloruro stannoso, il bicloruro di mercurio è ridotto prima a cloruro mercuroso eppoi a mercurio metallico secondo le equazioni:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = Hg_2 + SnCl_4$$

Ma, mentre la 1ª reazione avviene quasi istantaneamente, la 2ª

non si produce che dopo un certo tempo, che è tanto più lungo quanto minore è l'eccesso di cloruro stannoso versato. Si comprende quindi come avendo qualche reattivo speciale che permetta di riconoscere quando il cloruro stannoso è in eccesso, dopo che ha prodotto la 1ª reazione e prima che cominci a produrre la 2ª, si possa, per questa via, determinare volumetricamente il mercurio stesso.

Il reattivo di cui io mi servo per riconoscere la presenza dello eccesso di cloruro stannoso è il molibdato sodico. Sciolgo una piccola quantità di acido molibdico in una soluzione di idrato o carbonato sodico, e immergo poi in questa soluzione un pezzo di carta da filtro, che distendo ancor bagnato sopra un piatto di porcellana. La soluzione di molibdato sodico deve essere recente e la carta da filtro di buona qualità, e tale da non prendere alcuna colorazione giallastra per l'immersione nella soluzione alcalina. L'immersione della carta nel molibdato sodico deve essere fatta pochi momenti prima di cominciare l'assaggio, in modo che non abbia tempo d'essiccarsi.

La carta così preparata può svelare la presenza di un eccesso relativamente molto piccolo di cloruro stannoso, perchè per azione di questo composto prende una colorazione che varia dal celeste pallidissimo al bleu intenso, secondo la quantità di cloruro stannoso. Questa colorazione è dovuta alla riduzione dell'acido molibdico. Il molibdato d'ammonio si presta meno bene perchè più facilmente alterabile.

La titolazione della soluzione di cloruro stannoso si può fare con una soluzione titolata di iodio, ma è preferibile assai farla direttamente col bicloruro di mercurio puro, ottenuto tale per sublimazione.

Facendo la titolazione coll'iodio si ottengono poi nelle determinazioni di mercurio dei lievi errori in più, dovuti al piccolo eccesso di cloruro stannoso che devesi versare prima che esso si renda manifesto col tocco sulla carta al molibdato. In ogni caso però conviene determinare prima, se non esattamente, almeno approssimativamente il titolo della soluzione stannosa a mezzo dell'iodio. Ciò serve come controllo e facilita nello stesso tempo la titolazione esatta col bicloruro di mercurio.

Per preparare la soluzione di cloruro stannoso io sciolgo gr. 2

a 3 di stagno puro nell'HCl e porto poi a 1 litro. Per la conservazione della soluzione mi servo dell'apparecchio da me descritto in questa Gazzetta Chimica (1). La titolazione della soluzione la eseguisco come segue: Peso delle quantità di gr. 0,2 a 0,4 di $HgCl_2$, le sciolgo in 50 cc. di acqua distillata ed aggiungo ad ognuna cc. 0,5 di acido cloridrico concentrato. In questi liquidi freddi verso da una buretta la soluzione di $SnCl_2$. Avendo fatto precedentemente la titolazione a mezzo del jodio si può, senza pericolo di oltrepassare il punto giusto, versare in una sol volta il volume che si deduce col calcolo dal titolo rispetto all' iodio. In seguito si deve versare la soluzione stannosa goccia a goccia; si agita ogni volta e si porta colla bacchetta una goccia di liquido sulla carta al molibdato. Basta un eccesso di poche goccie di cloruro stannoso perchè la carta prenda una colorazione celeste assai pallida, che si manifesta dopo qualche secondo e che coll' occhio esercitato si distingue facilmente. Però volendo ottenere una colorazione perfettamente visibile, si dovrà versare un eccesso di soluzione di cloruro stannoso di 3 a 5 decimi di centimetro cubico per 50 cc. di soluzione mercurica. Il precipitato di cloruro mercuroso che viene portato insieme al liquido sulla carta al molibdato non ha alcuna influenza dannosa. La quantità di HCl presente nel liquido deve essere di circa cc. 0,5 per ogni 50 cc. di liquido; se fosse maggiore potrebbe essere causa d' errore per l' azione da esso esercitata sull' acido molibdico in presenza della carta da filtro.

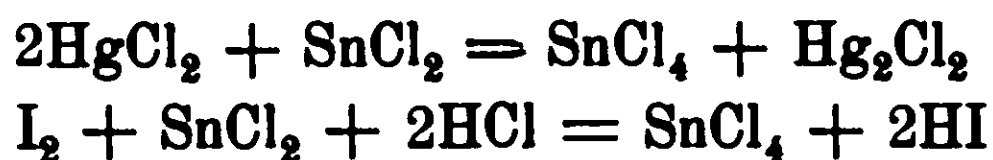
Nelle singole determinazioni di mercurio, se si vogliono ottenere risultati esatti, si dovrà procedere in modo perfettamente eguale a quello seguito nella titolazione della soluzione stannosa. Si dovrà quindi, per quanto è possibile, operare sullo stesso volume di soluzione mercurica in presenza della stessa quantità di HCl, fermandosi alla stessa intensità di colore della macchia sulla carta al molibdato.

Ecco i risultati di alcune delle mie esperienze.

Preparata la soluzione di cloruro stannoso ho cominciato a titolarla per mezzo di una soluzione titolata di iodio. Ho trovato che a 1 cc. corrispondono gr. 0,00612 di I.

(1) 21, vol. 1°, p. 473.

Osservando le due equazioni :

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$
$$I_2 + SnCl_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2HI$$

si vede che 1 molecola di bicloruro di mercurio e 1 atomo di iodio si equivalgono per la loro azione sul cloruro stannoso. Cioè ad un peso 126,8 di I corrisponde un peso 271 di $HgCl_2$, quindi ad un peso 0,00612 di I corrisponderà un peso 0,01307 di $HgCl_2$. Questo è dunque il titolo calcolato della soluzione stannosa rispetto al bicloruro di mercurio. Ad un peso di gr. 0,2 di $HgCl_2$ dovrebbero corrispondere c.c. $\frac{2,0}{0,01307} = 15,4$ di soluzione stannosa. Io ho invece trovato come media di varie determinazioni 15,7.

Basandomi su questo risultato ottenuto direttamente ho fissato il titolo della soluzione stannosa (1 cc. a gr. 0,01273 di $HgCl_2$), ed ho proceduto ad altre determinazioni. Ho trovato invece di 0,3 i numeri :

0,2995 0,3008 0,3004 0,3011 ecc.

Partendo invece dal cloruro mercuroso, ossidandolo con $KClO_3$ e HCl, eliminando l'eccesso d'acido e il Cl coll'evaporazione a secco, e riprendendo poi con acqua, ho trovato invece di 0,2 i numeri :

0,2018 0,2024 0,2015

Il lieve errore in più ottenuto in tutti devesi forse attribuire alla purezza non assoluta del cloruro mercuroso, il quale probabilmente era mescolato ad una piccola quantità di mercurio metallico.

Milano, 31 luglio 1891.

Analisi del gruppo del bario;

di M. FILETI.

(*Giunta il 21 luglio 1891*).

L' analisi del gruppo del bario presenta non poche difficoltà, dovute al fatto che molte delle reazioni che ciascuno dei metalli alcalino-terrosi presenta quando è preso isolatamente sono più o meno modificate dalla presenza degli altri metalli del gruppo. Così, mentre, secondo le esperienze di Rose confermate da Fresenius, il solfato di bario non si decompone per digestione a freddo con soluzione di carbonato ammonico o per ebollizione con soluzione di carbonato e solfato potassico, ed il solfato di stronzio nelle stesse condizioni si trasforma in carbonato, Schweitzer trovò e Fresenius confermò (1) che la miscela dei due solfati si comporta diversamente, cioè: se eccede quello di bario resta una parte del sale di stronzio indecomposta, ed invece se è in eccesso il solfato di stronzio, anche una parte del solfato di bario si trasforma in carbonato. Analogamente, secondo le esperienze di Fresenius (2), da una soluzione diluita contenente sali di bario e di stronzio, l'acido fluosilicico, assieme al bario, precipita parte dello stronzio, mentre nel liquido resta anche del bario. Il Fresenius ha inoltre constatato (3) che la reazione del bario con solfato di calcio è ritardata o mascherata dalla presenza di un eccesso di sale di stronzio, e secondo Lüdeking (4) gr. 0,02 di cloruro di bario sciolti in 4 cc. di acqua in presenza di circa 1 grammo di cloruro di calcio, non precipitano con solfato di calcio, e gr. 0,16 di cloruro di stronzio in 18 cc. di acqua in presenza di circa 1 grammo di cloruro di calcio non dànno precipitato con solfato di calcio.

Da questi fatti e da altri che credo superfluo ricordare, appare evidente che i metodi di ricerca dei metalli alcalino-terrosi d' ordinario adoperati, possono in certi casi condurre a conclusioni er-

(1) Z. analyt. Chemie **29**, 20.
(2) " " " **29**, 153.
(3) " " " **29**, 155.
(4) " " " **29**, 556.

ronee. In considerazione di ciò e dovendo preparare una nuova edizione delle mie Tavole di analisi chimica, volli rivedere questi metodi, i quali, per vero dire, sono stati recentemente oggetto di studio di diversi chimici, specialmente del Fresenius; però l'esame di essi è stato fatto in principal modo dal punto di vista della separazione completa dei tre metalli, mentre a me interessava di studiare l'argomento in quanto ha relazione coll'analisi qualitativa, di conoscere, cioè, i limiti di sensibilità delle reazioni coi diversi reagenti nel caso di miscugli.

I pesi dei cloruri di bario, stronzio e calcio indicati nel corso di questa memoria, s'intendono sempre riferiti ai cloruri colla loro acqua di cristallizzazione.

A. Comportamento dei metalli alcalino-terrosi con acido fluosilicico.

L'acido fluosilicico adoperato, che preparai secondo le indicazioni di Stolba (1), era perfettamente puro e quindi non precipitava per aggiunta di alcool, non lasciava residuo e non conteneva acido solforico. La sua ricchezza in acido, determinata colla fenolftaleina col metodo indicato da Fresenius (2), era di 15,36 % (3).

1) Gr. 0,0002 di cloruro di bario sciolti in 2 cc. di acqua non precipitano nemmeno dopo 24 ore con 3 gocce d' acido fluosilicico; aggiungendo $^1/_2$ vol. di alcool si ha intorbidamento così leggero da lasciare dei dubbi sulla presenza del bario.

(1) Chem. Centralblatt 1870, 606.

(2) Z. analyt. Chemie **[illegible]**, 144.

(3) L'acido fluosilicico che avevo in laboratorio e che proveniva da diverse fabbriche di prodotti chimici, conteneva molto acido solforico e lasciava per lo svaporamento abbondante residuo. Arrivai a liberarlo dal primo scaldandolo in capsula di platino aggiungendovi carbonato di piombo sino a che il liquido limpido soprastante al solfato cominciava a precipitare con acido solforico, separando dal liquido filtrato l'eccesso di piombo con idrogeno solforato e scacciando quest'ultimo coll'ebollizione.

Tentai in seguito di allontanare il residuo fisso, ed all' uopo trattai l' acido con egual volume di alcool e anche con quantità maggiore: ebbi infatti un precipitato, ma il liquido conteneva ancora sostanze fisse, principalmente calcio, alluminio e magnesio, che non riuscì ad eliminare.

2) Gr. 0,0005 di cloruro di bario in 2 cc. d' acqua con tre gocce d'acido fluosilicico, dànno solo dopo 18 ore scarsissimo precipitato; però coll'aggiunta di $^1/_2$ vol. di alcool si ha quasi subito leggero intorbidamento.

3) Gr. 0,001 di cloruro di bario in 2 cc. di acqua dà intorbidamento dopo circa $^1/_4$ d' ora con tre gocce d' acido fluosilicico, e poi poco a poco si deposita precipitato pesante. Se si aggiunge $^1/_2$ vol. di alcool si produce subito forte intorbidamento.

4) Gr. 0,002 del sale in 2 cc. di acqua precipitano dopo cinque minuti circa con acido fluosilicico, e immediatamente se si aggiunge $^1/_2$ vol. d'alcool.

Si conclude che, nelle condizioni sopra indicate, in presenza di alcool si può ancora scoprire 0,025 $^0/_0$ di cloruro di bario cristallizzato (Esp. 2^a) e senza alcool 0,05 $^0/_0$ (Eep. 3^a).

5) I sali di stronzio, come è noto, non precipitano con acido fluosilicico se si trovano in soluzione non molto concentrata; però in presenza di molto alcool il precipitato si forma anche in liquido piuttosto diluito. Così una soluzione al 3 $^0/_0$ di cloruro di stronzio non precipita con acido fluosilicico per l' aggiunta di $^1/_2$ volume d'alcool, ma aggiungendone egual volume si separa dopo circa $^1/_4$ d' ora il fluosilicato in aghi. E una soluzione al 6 $^0/_0$ precipita dopo $^1/_4$ d' ora con acido fluosilicico e $^1/_2$ voi. d' alcool, e dopo alcuni minuti se di alcool si adopera un egual volume.

6) I sali di calcio trattati con acido fluosilicico ed alcool dànno intorbidamento più o meno forte se l' acido è in piccola quantità; il precipitato si scioglie però sempre aggiungendo acido fluosilicico. Così gr. 0,13 di cloruro di calcio in 2 cc. di acqua danno intorbidamento dopo un minuto con quattro gocce d' acido e $^1/_2$ voi. d' alcool, mentre che colla doppia quantità d' acido si forma solo dopo un giorno scarsissimo precipitato. E gr. 0,05 di cloruro di calcio in 2 cc. d' acqua, trattati con una goccia d' acido e $^1/_2$ voi. d' alcool, dànno subito intorbidamento, con tre gocce d' acido l' intorbidamento si produce dopo sette minuti, e con sei gocce non si forma affatto.

B. Bario e acido fluosilicico in presenza di stronzio e di calcio.

1) Gr. 0,0005 di cloruro di bario in 2 cc. di acqua in pre-

senza di gr. 0,03 di cloruro stronzico, con una goccia d' acido fluosilicico e $^1/_2$ vol. d'alcool, intorbidamento dopo $^1/_4$ d'ora.

2) Gr. 0,001 di cloruro baritico in 2 cc. d'acqua in presenza di gr. 0,03 di cloruro stronzico, dà con acido fluosilicico leggero precipitato soltanto dopo molte ore; con $^1/_2$ vol. d'alcool si forma in alcuni minuti.

Dunque con acido fluosilicico ed un volume di alcool metà di quello della soluzione acquosa, si possono scoprire 0,05 $^0/_0$ di cloruro di bario quando esso trovasi mescolato con 30 volte il suo peso di cloruro stronzico.

3) Gr. 0,002 di cloruro di bario e gr. 0,06 di cloruro stronzico in 2 cc. d' acqua, con acido fluosilicico dànno leggero precipitato dopo lungo riposo, ed in presenza di $^1/_2$ voi. d'alcool quasi subito ; quindi se non si aggiunge alcool si arriva con stento a riscontrare 0,1 $^0/_0$ di cloruro baritico quando trovasi in presenza di 30 volte il suo peso di cloruro di stronzio.

4) Gr. 0,002 di cloruro baritico e gr. 0,12 di cloruro stronzico in 2 cc. d'acqua, dànno con acido fluosilicico dopo molte ore precipitato appena apprezzabile; se non vi fosse il sale di stronzio, si formerebbe dopo alcuni minuti scarso precipitato.

5) Gr. 0,001 di cloruro di bario e gr. 0,08 di cloruro di calcio in 2 cc. d'acqua, non precipita con tre gocce d' acido fluosilicico nemmeno dopo 24 ore, e con 8 goccè d' acido e $^1/_2$ voi. di alcool si forma precipitato appena apprezzabile dopo molte ore di riposo. Senza il cloruro di calcio avrebbe dovuto precipitare dopo $^1/_4$ d'ora nel primo caso e subito nel secondo.

6) Gr. 0,002 di cloruro di bario e gr. 0,08 di cloruro di calcio in 2 cc. d' acqua trattati come sopra dànno, se non c' è alcool, scarsissimo precipitato dopo riposo di molte ore; in presenza di $^1/_2$ vol. d' alcool il precipitato si forma subito, è molto scarso, ed aumenta lentamente. Senza cloruro di calcio la precipitazione avrebbe dovuto effettuarsi dopo 5 minuti nel primo caso, subito e piuttosto abbondantemente nel secondo.

Si può perciò dire che, con acido fluosilicico ed alcool, si arriva a stento a scoprire 0,1 $^0/_0$ di cloruro di bario se questo trovasi mescolato con 40 volte il suo peso di cloruro di calcio.

Dalle esperienze suesposte risulta che i sali di stronzio e di calcio impediscono o ritardano la precipitazione di piccole quantità di bario con l'acido fluosilicico.

C. Comportamento dei metalli alcalino-terrosi con acido cromico.

Le soluzioni di cromato potassico e di cromato stronzico adoperate erano sature; l'acido acetico al 30 %, l'ammoniaca al 10 %. — Tutte le volte che nei saggi appresso descritti occorse di rendere alcalina con ammoniaca una soluzione contenente un sale alcalino-terroso, ebbi cura di far bollire prima la soluzione per scacciare l' anidride carbonica eventualmente disciolta vi, perchè quel po' di carbonato che si separava potea indurmi in errore nel giudicare sulla formazione di un piccolo precipitato con cromato. Per la stessa ragione adoperai ammoniaca completamente esente di carbonato.

È noto che i sali di calcio non precipitano coi cromati solubili.

Una soluzione neutra o ammoniacale al 6 % di cloruro di stronzio precipita subito con cromato potassico a freddo; più abbondantemente per l'azione del calore. In liquido acidificato con acido acetico in presenza di acetato sodico si ha pure precipitato, che si forma in modo più pronto riscaldando; non è dunque esatto quanto asserisce Lüdeking (l. c. 560), che cioè in queste condizioni non si separi cromato di stronzio, ed ho constatato che, anche aggiungendo un grande eccesso di acido acetico, si ha precipitazione a caldo.

Una soluzione al 2 % neutra o ammoniacale di cloruro di stronzio precipita lentamente con cromato potassico a freddo, subito scaldando; in presenza di acetato sodico e acido acetico s'intorbida subito a caldo, dopo alcuni minuti a freddo, e immediatamente, anche a freddo, se il cromato è in eccesso. — La soluzione neutra o ammoniacale all' 1 % produce con estrema lentezza un piccolo precipitato con cromato potassico a freddo, ma precipita subito a caldo. Con eccesso di cromato precipitano a caldo soluzioni ancora più diluite di cloruro di stronzio fortemente acidificate con acido acetico. Meschezerski avea pure trovato (1) che soluzioni più concentrate del 0,5-1 %, se anche contengono eccesso di acido acetico, precipitano con cromato potassico a freddo pel riposo, più facilmente a caldo.

(1) Z. analyt. Chemie 21, 399.

I sali di bario precipitano in soluzione anche diluitissima coi cromati solubili; nel liquido non resta più bario rintracciabile con acido solforico. Gr. 0,0001 di cloruro di bario in 5 cc. di acqua dà evidente intorbidamento con una goccia di cromato potassico, quindi con questo reattivo si possono ancora scoprire 0,002 $^0/_0$ di cloruro baritico. Il limite di sensibilità dato da Lüdeking è 0,03 $^0/_0$. In presenza di sali di ammonio o in soluzione acidificata con acido acetico, la reazione è egualmente sensibile, purchè si aggiunga eccesso di cromato; ciò è conforme alle osservazioni fatte da Schweitzer pel cromato potassico e da Fresenius pel cromato d'ammonio (1).

Se invece di cromato potassico si adopera cromato di stronzio (aggiungendone 1 o 2 cc. ogni 5 di soluzione baritica), la reazione è meno sensibile, e solo con gr. 0,0002 di cloruro di bario in 5 cc. d' acqua, in liquido neutro o ammoniacale, si ha, dopo qualche minuto, leggerissimo ma evidente intorbidamento, il quale però aumenta col riposo; la precipitazione dopo un certo tempo è completa, tanto che nel liquido non si possono riscontrare tracce di bario per mezzo del cromato potassico. Il limite di sensibilità è dunque 0,004 $^0/_0$ di cloruro baritico.

I sali di ammonio impediscono la precipitazione di piccole quantità di bario con cromato di stronzio, l' acido acetico in grado ancora maggiore; infatti gr. 0,001 di cloruro baritico in 5 cc. di acqua e due gocce d'acido non precipitano con cromato stronzico.

D. Bario e acido cromico in presenza di stronzio e di calcio.

Gr. 0,0001 di cloruro baritico e gr. 0,06 di cloruro di stronzio in 5 cc. d' acqua, che la soluzione sia neutra o ammoniacale o leggermente acida per acido acetico, o che contenga sali di ammonio dà con cromato potassico a freddo intorbidamento appena apprezzabile. Con gr. 0,0002 di cloruro baritico e gr. 0,06 di cloruro stronzico la reazione è evidentissima. D'onde risulta che il sale di stronzio, nelle proporzioni sopra adoperate, non ha molta influenza sulla sensibilità della reazione dei sali di bario con cromato potassico,

(1) Z. analyt. Chemie [illegible], 419.

e con questo reattivo si possono dunque facilmente riconoscere 0,004 $^{0}/_{0}$ di cloruro baritico in presenza di 300 volte il suo peso di cloruro stronzico. — Non potei sperimentare con maggiore quantità di cloruro di stronzio, perchè si sarebbe precipitato più o meno facilmente il cromato di questo metallo.

In modo analogo si comportano i sali di calcio. Infatti gr. 0,0002 di cloruro di bario con gr. 0,10 di cloruro calcico in 5 cc. d' acqua, in soluzione neutra o ammoniacale, o in presenza di sali di ammonio, dànno con cromato potassico intorbidamento dopo qualche minuto; in liquido acido per acido acetico si ottiene pure intorbidamento se il cromato è in eccesso.— E se anche la quantità di sale di calcio è maggiore, la reazione del bario si manifesta egualmente, infatti gr. 0,0002 di cloruro baritico sciolti in 5 cc. di acqua in presenza di 0,40 o di 0,85 di cloruro di calcio, dànno, nelle condizioni sopra connate, intorbidamento con cromato potassico.

I sali di stronzio e di calcio che, come si è visto, non esercitano grande influenza sulla reazione del bario con cromato potassico, impediscono la precipitazione di piccole quantità di bario per mezzo di cromato di stronzio, in modo che la reazione diventa meno sensibile. Così gr. 0,0005 di cloruro di bario in presenza di gr. 0,06 di cloruro stronzico in 5 cc. di acqua, soluzione nentra o ammoniacale, dànno con uno o due centimetri cubici di cromato di stronzio dopo alcuni minuti leggero intorbidamento, non sufficiente però a far concludere sulla presenza del bario; impiegando gr. 0,12 di cloruro di stronzio, l'intorbidamento si forma a caldo. Una reazione netta ed evidente in presenza di gr. 0,06 di cloruro stronzico, non si ha che con gr. 0,001 di sale di bario. Quindi la sensibilità della reazione del cloruro di bario con cromato di stronzio in presenza di 60 volte il suo peso di cloruro stronzico è di 0,02 $^{0}/_{0}$.

Analogo è il comportamento in presenza di sali di calcio. Gr. 0,0005 di cloruro baritico e gr. 0,10 di cloruro di calcio in 5 cc. d' acqua, soluzione neutra o ammoniacale, dànno con cromato di stronzio dopo alcuni minuti leggero intorbidamento; però una reazione non dubbia non si ottiene, nelle stesse condizioni, che con gr. 0,001 di cloruro baritico.

Si conclude da ciò che, mentre i sali di calcio e stronzio non esercitano grande influenza sulla reazione del bario con cromato

potassico, mascherano, quando siano in certa quantità, la reazione con cromato di strouzio.

Dall'assieme delle esperienze esposte risulta che la reazione del bario, anche in presenza di stronzio e calcio, è più sensibile con cromato potassico e con cromato di stronzio che con acido fluosilicico; che se la soluzione contiene sali ammoniacali o è acida per acido acetico, la reazione con cromato potassico non perde in sensibilità, purchè il reattivo si aggiunga in eccesso, mentre che l'acido acetico libero e i sali di ammonio impediscono o rendono incompleta la precipitazione con cromato di stronzio. Sicchè la ricerca del bario conviene farla con cromato di potassio, a freddo, avendo però cura che la soluzione sia tanto diluita da non contenere più del 0,5 % di sale di stronzio.

Se in luogo di cromato potassico vuole adoperarsi cromato di stronzio, la reazione deve esser fatta in soluzione neutra o ammoniacale e possibilmente in liquidi esenti da sali di ammonio.

Dopo che in una soluzione contenente sali dei metalli alcalino-terrosi si è riscontrato il bario nel modo anzidetto, si può eliminarlo con cromato potassico il quale, se la soluzione non è sufficientemente diluita, precipita anche una parte dello stronzio. Nel liquido si debbono ricercare lo stronzio e il calcio.

Il rinvenimento di quest'ultimo non offre difficoltà perchè, come è noto, si può precipitare lo stronzio con acido solforico e cercare nella soluzione il calcio con ossalato ammonico.

Non egualmente facile è però la ricerca dello stronzio in presenza di calcio; infatti ho detto prima che in molti casi il calcio può mascherare la reazione dello stronzio, e che Lüdeking ha p. e. dimostrato come, in presenza di molto calcio, quantità abbastanza rilevanti di stronzio non possano essere riscontrate per mezzo del solfato di calcio.

Un metodo molto comodo, se desse buoni risultati, sarebbe quello proposto da Sidersky (1) per la separazione quantitativa dei due metalli, ed è fondato su ciò, che aggiungendo ad una soluzione bollente di sali di stronzio e di calcio resa alcalina con ammo-

(1) Z. analyt. Chemie, 1883, 22, 10.

niaca un miscuglio di solfato e ossalato ammonico, lo stronzio precipita come solfato e il calcio come ossalato; i due sali possono essere separati o trattando il precipitato con acido cloridrico diluito che scioglie il secondo, o acidificando sin dal principio la soluzione con acido cloridrico onde impedire la precipitazione dell'ossalato di calcio.

Però Russmann (1) ha osservato che, nel primo modo di operare, lavando il precipitato con acido cloridrico, si disciolgono anche quantità rilevanti di solfato di stronzio, in conseguenza di che non si può stabilire il punto in cui tutto il calcio è stato allontanato dal precipitato.

In quanto al secondo modo di operare Russmann fa notare che, se si impiega un acido molto diluito, una parte dell' ossalato di calcio si precipita, e se l'acido è piuttosto concentrato, si scioglie una parte del solfato di stronzio. Conchiude che sotto la prima forma il metodo non è adoperabile, e che sotto la seconda si arriva ad ottenere risultati approssimativi solo nel caso che il liquido contenga circa 8,5 % di acido cloridrico.

I fatti esposti dal Russmann fanno prevedere che il metodo di Sidersky non possa applicarsi nemmeno alla ricerca qualitativa di piccole quantità di stronzio in presenza di molto calcio; questa previsione trova conferma nelle seguenti esperienze. Infatti gr. 0,06 di cloruro di stronzio in 5 cc. d' acqua (cioè una soluzione a più di 1 %) con tre gocce di acido cloridrico al 20 % e sei gocce del reattivo di Sidersky dànno precipitato di solfato di stronzio; ma gr. 0,10 di cloruro di calcio in 5 cc. d' acqua (cioè soluzione al 2 %) trattati colle stesse quantità di acido e di reattivo dànno subito un leggero intorbidamento, e se, non aumentando la quantità di acido, adoperasi il doppio di reattivo, si separa col riposo solfato di calcio cristallizzato in aghi. Aggiungendo invece tanto acido cloridrico da averne nei liquidi sopraindicati circa 8,5 %, il calcio non precipita con poco reattivo, ma con molto si deposita pel riposo alquanto solfato; e lo stronzio non precipita con poco reattivo, e con molto dà scarsissimo precipitato. — Quantità più piccole di stronzio possono sfuggire alla ricerca.

(1) Z. analyt. Chemie 1890, 29, 450.

Io cercai quindi un metodo col quale potere eliminare completamente o quasi completamento il calcio, per procedere poi alla ricerca dello stronzio, e parmi averlo trovato nell'impiego del ferrocianuro potassico.

E. Comportamento dei metalli alcalino-terrosi con ferrocianuro potassico.

La soluzione di ferrocianuro potassico adoperata era satura.

1) Se ad una soluzione bollente di cloruro di calcio resa alcalina con ammoniaca si aggiunge un *grande eccesso* di ferrocianuro potassico in soluzione satura (egual volume se il liquido calcico non è concentratissimo) e si fa bollire uno o due minuti, si forma un precipitato: nel liquido filtrato resta così piccola quantità di calcio che si può mettere in evidenza con ossalato o carbonato ammonico, ma che non precipita con acido solforico diluito.

Se il ferrocianuro si impiega nell'eccesso sopraindicato, la precipitazione del calcio ha luogo per brevissima ebollizione, anche in tempo minore di un minuto, infatti il liquido filtrato non precipita più per ulteriore ebollizione. Inoltre la filtrazione si può fare immediatamente (ed ha luogo colla massima facilità perchè il precipitato, cristallino e pesante, non passa attraverso il filtro) senza lasciare il liquido in riposo e senza aspettare che si raffreddi.

I sali di ammonio, come l'acetato e il cloruro, favoriscono la precipitazione; quest'ultimo specialmente, se trovasi in grande eccesso, può renderla completa. Però, siccome il cloruro di ammonio reagisce all'ebollizione col ferrocianuro potassico in soluzione neutra o leggermente alcalina, e siccome la sostanza insolubile che si produce passa facilmente attraverso il filtro ed obbliga quindi a fare una lunga serie di filtrazioni per ottenere un filtrato perfettamente limpido, così, se vuolsi operare in presenza di sali di ammonio, occorre che il liquido sia reso fortemente alcalino con molta ammoniaca. Si tratta la soluzione del sale di calcio con grande eccesso di cloruro ammonico e molta ammoniaca, si scalda sino all'ebollizione, si aggiunge al miscuglio un egual volume di soluzione satura di ferrocianuro potassico, si porta all'ebollizione

senza far bollire lungamente, si lascia in riposo circa un quarto d' ora (senza di che il liquido filtrerebbe torbido) e si filtra: il liquido passa allora limpido. Si aggiunge ancora cloruro ammonico, ammoniaca e ferrocianuro e si scalda nuovamente sino alla ebollizione, ripetendo questo trattamento sino a che non si ha più intorbidamento. Così si può riuscire ad ottenere un liquido che non precipita più con ossalato ammonico; ma per essere sicuri che l' eliminazione completa del calcio avvenga sempre, si dovrebbero studiare meglio e determinare con maggior precisione le condizioni della esperienza.

2) Una soluzione bollente al 5 $^0/_0$ o più concentrata di cloruro di bario, con o senza sali di ammonio, resa alcalina con ammoniaca, addizionata dell' egual volume di soluzione satura di ferrocianuro potassico, precipita subito all' ebollizione, ma molto incompletamente; a freddo il precipitato comincia a separarsi dopo circa un quarto d' ora in grossi cristalli. Se il liquido contiene il 2 $^0/_0$ di cloruro baritico, non ha luogo precipitazione a caldo, ma dopo due o tre ore di riposo si separa in piccola quantità un sale ben cristallizzato. Se la soluzione baritica è più diluita, non precipita affatto.

3) Trattando in modo analogo una soluzione di cloruro stronzico di qualsiasi concentrazione, in presenza o no di sali ammoniacali, non si ottiene precipitato nè subito nè pel riposo (1). Il liquido dopo il raffreddamento, se anche la quantità di stronzio che contiene è piccola, precipita con carbonato ammonico, o per ebollizione con solfato potassico, o *a freddo* con acido solforico diluito. Quest' ultimo reattivo è preferibile al solfato potassico quando si tratti di tracce di stronzio; in presenza però di molto cloruro ammonico la precipitazione di piccole quantità di stronzio non ha luogo con acido solforico, perchè il solfato resta disciolto nell' acido cloridrico che si rende libero.

(1) Talora pel riposo si ha un intorbidamento insignificante che può essere dovuto a tracce di carbonato contenute nell' ammoniaca, infatti lo si osserva facendo bollire il liquido con ammoniaca anche prima di aggiungere il ferrocianuro. Una volta constatai che l'intorbidamento era dovuto alla soluzione di ferrocianuro adoperata, la quale, preparata da luogo tempo, si era probabilmente alterata e conteneva forse carbonato potassico.

Che quantità anche piccole di stronzio si possano rinvenire dopo il trattamento con ferrocianuro potassico, risulta dal seguente esempio. Una soluzione di gr. 0,003 di cloruro di stronzio in 5 cc. d' acqua ed alcune gocce d' ammoniaca, non precipitò all' ebollizione con egual volume di soluzione satura di ferrocianuro; il liquido limpido, bollito con solfato potassico non precipitò subito, ma l'indomani conteneva un piccolo deposito di solfato stronzico; con acido solforico diluito diede a freddo dopo alcune ore leggero precipitato di solfato, che l'indomani era aumentato.

Sono anche riuscito a riscontrare, dopo analogo trattamento con ferrocianuro, gr. 0,0006 di cloruro di stronzio che erano sciolti in 5 cc. d' acqua, ma ho dovuto allora precipitare il ferrocianuro aggiungendo egual volume d'alcool, concentrare il liquido filtrato e fare aopra di esso la reazione con acido solforico.

Il comportamento dei metalli alcalino-terrosi con ferrocianuro potassico non cambia sensibilmente, almeno per quanto riguarda la ricerca qualitativa, se i sali di essi metalli si trovano mescolati; in altre parole, la presenza di grandi quantità dell' uno non sembra avere influenza sul comportamento dell' altro. Così p. e. in 5 cc. di soluzione contenente gr. 0,0003 di cloruro baritico e gr. 0,10 di cloruro di calcio si riesce, dopo eliminazione del calcio con ammoniaca e ferrocianuro, a riscontrare il bario per mezzo del cromato potassico.

Lo stesso dicasi per lo stronzio. Infatti una soluzione resa alcalina con ammoniaca di gr. 0,006 di cloruro stronzico e gr. 0,20 di cloruro di calcio in 5 cc. d'acqua, dopo precipitazione del calcio con ferrocianuro diede con acido solforico diluito, a freddo, dopo qualche ora piccolo precipitato di solfato stronzico che l' indomani. ora aumentato, e con solfato potassico alla ebollizione, subito leggerissimo intorbidamento che l' indomani era cresciuto, ma più scarso del precedente. E così pure in una soluzione di gr. 0,003 di cloruro stronzico e gr. 0,20 di cloruro calcico in 5 cc. d' acqua, per analogo trattamento ebbi con acido solforico dopo 24 ore un piccolo precipitato di solfato di stronzio, e con solfato potassico all' ebollizione appena una traccia di precipitato anche dopo 24 ore.

Nel modo sopra indicato si possono dunque riscontrare quantità di stronzio così piccole, accanto a molto calcio, che non si potrebbero

scoprire coi metodi in uso, eccetto che collo spettroscopio. Giova però ricordare quanto prima accennai, che cioè, volendo servirsi dell'acido solforico come reattivo dello stronzio, non conviene aggiungere cloruro ammonico allo scopo di ottenere una separazione meno incompleta del calcio, poichè l'acido cloridrico, che il solforico mette in libertà, impedirebbe la precipitazione di quantità non trascurabili di stronzio, e perchè si otterrebbero precipitati che attraversano facilmente il filtro. Del resto dissi pure che, sebbene senza cloruro di ammonio la separazione del calcio non sia completa, la quantità del metallo restante in soluzione è tale che non precipita con acido solforico.

Dalle ricerche sopra esposte si può dedurre il seguente processo per l'analisi del gruppo del bario.

Il miscuglio dei carbonati ben lavato si sospende in quantità non eccedente d'acqua, si porta all'ebollizione, vi si aggiunge quanto è necessario di acido acetico per la dissoluzione e si fa bollire ancora qualche minuto per scacciare l'anidride carbonica. Invece dell'acido acetico si può adoperare il cloridrico, purchè in quantità tale che la soluzione sia neutra o appena acida.

In una piccola porzione del liquido resa leggermente alcalina con ammoniaca, si cerca il bario con cromato di stronzio o anche, se si ha cura di diluirla sufficientemente, con cromato potassico concentrato e senza riscaldare.

In un'altra piccola porzione si cerca il calcio con ossalato ammonico ed ammoniaca dopo eliminazione del bario e stronzio con acido solforico.

Assenza di calcio. Si elimina il bario, se c'è, da tutto il resto della soluzione, alcalinizzandola con ammoniaca e precipitandola a freddo con cromato potassico, e poscia nel filtrato si cerca lo stronzio con acido solforico. Il solfato di stronzio si può, se si vuole, identificare colle note reazioni.

Presenza di calcio. Si rende alcalino con ammoniaca il liquido da analizzare, si porta all'ebollizione, vi si aggiunge egual volume di soluzione satura di ferrocianuro potassico, si fa bollire alcuni istanti e si filtra onde separare il sale di calcio precipitatosi. Il filtrato, dopo aver verificato che non precipita più per ulteriore

ebollizione, si può trattare in due modi dei quali il secondo mi pare preferibile, anche perchè permette di formarsi un concetto della quantità di stronzio esistente nel miscuglio:

1) Si elimina il bario con cromato potassico a freddo (se c'è molto stronzio ne precipita una parte) e si cerca lo stronzio con solfato potassico all'ebollizione. Non conviene in questo caso adoperare come reattivo l'acido solforico, perchè nell'azione dell'acido cromico libero sul ferrocianidrico può formarsi precipitato il quale, sebbene col riposo si ridisciolga in eccesso di acido solforico, potrebbe dar luogo ad equivoci.

2) Si precipitano il bario e lo stronzio con acido solforico diluito senza riscaldare, il miscuglio dei solfati si fa bollire per 5-10 minuti con una soluzione di 2 p. solfato potassico e 3 p. carbonato potassico in 30 p. d'acqua, la sostanza indisciolta e ben lavata si tratta con acido acetico o cloridrico, e nel liquido si ricerca lo stronzio con solfato di calcio o con acido solforico o alla fiamma. È vero che, secondo le esperienze di Schweitzer e di Fresenius ricordate in principio di questa memoria, la separazione quantitativa del bario e dello stronzio non è completa con questo processo, perchè, trattando con solfato-carbonato potassico un miscuglio di solfati baritico e stronzico, anche una parte del primo si trasforma in carbonato mentre un po' del secondo resta inalterato; ma per la ricerca qualitativa il metodo non presenta inconvenienti, poichè il solfato di bario quando è solo non è intaccato dal solfato-carbonato potassico e perciò, non dando porzione solubile negli acidi, non può accadere che il bario passi nella soluzione e che lo si scambi per stronzio.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1891.

Sul bromoamidocarvacrol;

di G. MAZZARA.

(*Giunta il 22 agosto 1891*).

In una memoria, sulla costituzione dei derivati del carvacrol, del timol e del timochinone, inserita in questa Gazzetta Chimica,

t. XIX, p. 327, è stato dimostrato che, riducendo il bromonitrosocarvacrol con stagno ed acido cloridrico, si ottiene il cloridrato dell' amidobromocarvacrol, da cui si separa, per l' azione del carbonato sodico, la base libera. La quale è stata descritta come un liquido rosso, rapprendentesi, dopo alcuni giorni, in una massa amorfa, fus. verso 60°.

Ora le relazioni delle proprietà fisiche tra i derivati carvacrolici e timici, cioè, il fatto che i derivati bisostituiti del carvacrol fondono ad una temperatura più elevata di quelli corrispondenti del timol, mi fecero sospettare, che il punto di fusione basso della sopraccennata base, come anche il suo stato amorfo dipendessero forse dalla presenza di sostanze resinose formantesi nella riduzione. Per averla quindi in condizioni migliori venni nella determinazione di prepararla per altra via.

A tal uopo mi sono servito dell' azione dell' acido bromidrico sopra il nitrosocarvacrol.

Scaldai a bagno-maria gr. 38 di nitrosocarvacrol con gr. 120 di acido bromidrico fumante. Il prodotto della reazione, dopo raffreddamento, si diluì con molta acqua e si filtrò; rimase indisciolto, insieme a bromonitroso inalterato, bibromotimochinone.— Il filtrato si decompose con una soluzione di carbonato sodico, la quale precipitò la base sotto forma di una massa solida di colore bianco-giallognolo. Essa, separata per filtrazione dal liquido ed asciugata, venne sciolta a caldo in etere di petrolio, da cui si depose in magnifici aghetti di colore giallo tendente al violetto e fus. a 136-137°, vale a dire a 42 gradi al di sopra del corrispondente bromoamidotimol.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

Gr. 0,2725 di sostanza fornirono cmc. 13,5 di azoto misurati a 12°,5 e B 744,4 corr.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N =	5,83	5,74

Ho tentato di ossidare con cloruro ferrico la soluzione cloridrica di questa base ed ho ottenuto, distillando in una corrente di vapor d'acqua, un bromotimochinone, il quale, per la piccola quantità

e per essere stato impregnato di una sostanza oleosa, malgrado i tentativi di purificazione colla distillazione in corrente di vapor d'acqua e colla cristallizzazione dall'alcool e dall'etere di petrolio, non sono riuscito a caratterizzare per quello fus. a 54°, presentando esso sempre un punto di fusione più basso.

In attesa delle ricerche di Claus e Krause (1) sulla costituzione dei derivati del timol, io non credo conveniente ritornare pel momento sulle deduzioni, che furono già esposte nelle precedenti comunicazioni intorno alla formola di struttura del bromoamidocarvaerol. Però non posso non ricordare ai sullodati autori, i quali cadono nella supposizione che il mio bromotimol fus. a 55° non sia un derivato para, ch' esso bromoderivato, trattato con pentabromuro di fosforo, dà un bibromocimene, il quale all'ossidazione fornisce un acido bibromotereftalico, considerato anche da uno dei valentissimi ricercatori come un acido parabibromotereftalico.

Parma. Istituto di Chimica, agosto 1891.

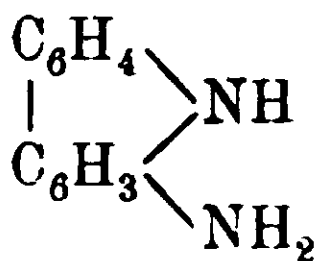
Ricerche sul carbazol;

di G. MAZZARA ed A. LEONARDI.

(*Giunta il 22 agosto 1891*).

In una nota, pubblicata in questa Gazzetta Chimica, anno XXI, vol. 1°, p. 313, uno di noi ha dimostrato che per l'azione dell'acido nitrico fumante sul benzoilcarbazol si forma un mononitrobenzoilcarbazol, da cui, per saponificazione con potassa alcoolica, si ottiene un mononitrocarbazol fus. a 209°. Nell'intento di pervenire alla costituzione di questi prodotti monosostituiti abbiamo intraprese delle ricerche, le quali fanno oggetto della presente comunicazione.

Amidocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \;|\qquad\;\; >NH \\ C_6H_3\diagup \\ \qquad\;\;\diagdown NH_2 \end{array}$$

Gr. 10 di nitrocarbazol, fus. a 209° ed ottenuto saponificando

(1) Journal für praktische Chemie, t. 43, Neue Folge.

il nitrobenzoilcarbazol, vennero trattati a caldo con gr. 17 di stagno e gr. 60 di acido cloridrico 1,17. Impiegando il nitroderivato in polvere finissima, si osserva, al principio del riscaldamento, un grande rigonfiamento della massa, la quale di mano in mano che la reazione si compie, si trasforma in una sostanza bruna ed oleosa che va al fondo del liquido. La reazione si può considerare come finita, quando quasi tutto lo stagno si è trasformato in cloruro. Col raffreddamento la massa fusa si solidifica, mentre dalla soluzione cloridrica si separano delle scagliette bianco-giallognole splendenti. Il prodotto della reazione, decantato dal liquido, si tratta con alcool, nel quale è assai solubile, e la soluzione, dopo l' aggiunta di alcune goccie di acido cloridrico, si tratta con zinco per eliminare lo stagno, quindi si filtra e si evapora a bagno-maria.

Il residuo, che contiene il cloridrato della base insieme al cloruro di zinco, si separa da quest' ultimo o trattandolo con acido cloridrico diluito, in cui il cloridrato dell' amidocarbazol è poco solubile, oppure sciogliendolo in acqua e trattando la soluzione con grande eccesso di idrato di potassio, in cui la base non si scioglie affatto.

L' amido, precipitato dalle soluzioni con ammoniaca o potassa caustica, si presenta in fiocchi bianco-azzurrognoli che poi alla luce diffusa si colorano in violetto. Per liberarlo dalle ultime tracce di zinco, eh' esso contiene, basta ridiscioglierlo in acqua acidulata con acido cloridrico e riprecipitarlo con eccesso grande di potassa caustica. Si raccoglie sópra sacchetto di tela, si lava e si asciuga. Per ulteriori purificazioni si ridiscioglie nell'alcool e lo si riprecipita con acqua.

Dall' alcool si separa in minutissime pagliette raggruppate rosee, che alla luce si colorano in rosso-bruno. È poco solubile nell' etere solforico, dal quale si separa male. È un po' più solubile nel cloroformio, per evaporazione del quale si depone una piccola quantità di sostanza d'aspetto resinoso ai bordi della capsula; quindi una massa di scagliette rosee, ed infine, per evaporazione delle ultime parti del liquido, delle laminette sottilissime, trasparenti, incolore. È solubilissimo nell'acido acetico tanto concentrato che diluito, e da queste soluzioni, forse per la grande solubilità, si separa molto male. Il miglior solvente è il benzol

dal quale si depone in minutissime pagliette bianco-rosee, semitrasparenti, le quali però alla luce si colorano in violetto intenso.

Riscaldato lentamente in tubetti capillari, imbruna già a 220°, e si decompone a 240-245°; riscaldato rapidamente, si colora solo a 235° e fonde a 246-248° decomponendosi.

Il cloridrato di amidocarbazol forma col cloruro di stagno un cloruro doppio che noi abbiamo creduto opportuno studiare. Il prodotto, ottenuto riducendo il nitrocarbazol collo stagno, si cristallizza dall'acido cloridrico diluito, dal quale, col raffreddamento, si depositano delle pagliette splendenti bianco-giallognole.

Il cloruro doppio di stagno e d'amidocarbazol, asciugato dapprima nell'aria e poscia nel vuoto sull'acido solforico, perde acido cloridrico.

Sembra che subisca analoga decomposizione anche in presenza di acqua acidulata con acido cloridrico.

Infatti all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,8123 di sostanza diedero gr. 0,1135 di stagno.

E in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{11}N_2ClH)_2Cl_4Sn$
Sn =	13,97	16,82

Cloroplatinato. La soluzione acquosa del cloridrato di amidocarbazol, leggermente acidulata con acido cloridrico, ingenera con cloruro di platino un precipitato polveroso di colore verde-bruno. Lavato ed asciugato all'aria su carta bibula eppoi nel vuoto sull'acido solforico, diede all'analisi i seguenti risultati:

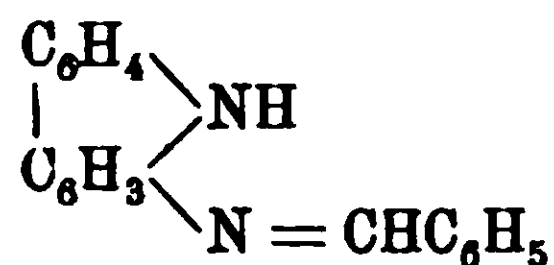
Gr. 0,3934 di cloroplatinato fornirono gr. 0,0896 di Pt.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{11}N_2ClH)_2Cl_4Pt$
Pt =	22,77	25,10

Questi risultati provano che il sale doppio colla lavatura subisce decomposizione.

Azione dell' aldeide benzoica sull' amidocarbazol.
Benzilidenamidocarbazol.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad\quad > NH \\ C_6H_3 \diagup \\ \qquad\quad \diagdown N = CHC_6H_5 \end{array}$$

Questo prodotto si ottiene facendo agire, tanto a freddo che a caldo, l'aldeide benzoica sull'aoiidocarbazol.

Nel primo caso abbiamo riscaldato gr. 5 di amidocarbazol con gr. 6 di aldeide benzoica. Il riscaldamento è stato protratto per un' ora da 120° a 140° e si ebbe un notevole sviluppo di acqua insieme coli' aldeide. Dopo raffreddamento la massa si scioglie in alcool e si precipita con acqua debolmente alcalina. Il precipitato si getta sopra filtro, si lava, si spreme e quindi si cristallizza varie volte dall'alcool. Si ottiene così in scagliette splendenti, di color giallo tendente leggermente al verde, fus. a 209-210°.

Nel secondo caso abbiamo impiegato un grand'eccesso di aldeide lasciando a sè il miscuglio per 24 ore. Abbiamo notato che, appena l'aldeide viene in contatto coll'amidoderivato, si produce un innalzamento considerevole di temperatura. Per purificare il prodotto della reazione, dopo averlo spremuto fra carta dall' eccesso di aldeide, esso è stato sottoposto ai metodi sopra descritti. Con questo processo il rendimento è maggiore, giacchè non si producono sostanze resinose che in piccola quantità.

Il benzilidenderivato è poco solubile nell' etere di petrolio, da cui si depone in aghetti giallo-chiari; molto nel benzolo, discretamente nell'etere solforico.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

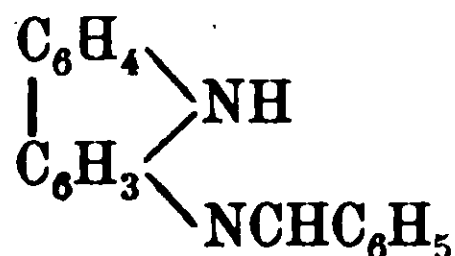
I. gr. 0,3613 di sostanza, essiccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,1943 di acqua e gr. 1,1211 di anidride carbonica.

II. gr. 0,4018 fornirono cmc. 36,8 di azoto misurati a 22° e B. 746,4 corr.

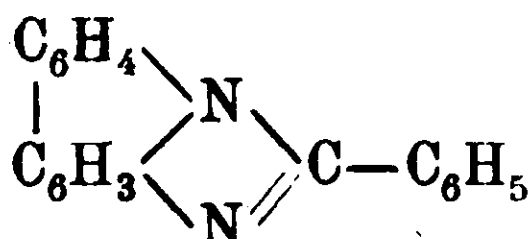
E in rapporti centesimali :

	trovato
C	84,63
H	5.85
N	10,39

La teoria richiede pel derivato benzilidenico

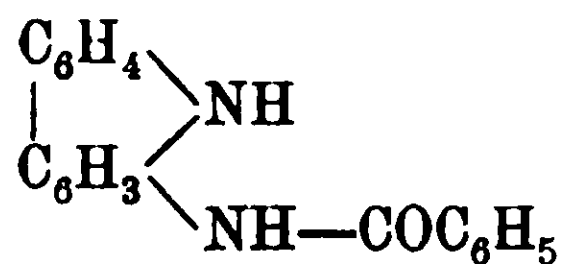
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad \rangle NH \\ C_6H_3 \diagup \\ \qquad \diagdown NCHC_6H_5 \end{array}$$

C	84,44
H	5,19
N	10,37

e pel derivato benzenilico

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad \rangle N \diagdown \\ C_6H_3 \diagup \qquad \rangle C-C_6H_5 \\ \qquad \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{array}$$

C	85,07
H	4,48
N	10,45

I risultati analitici, per quanto si avvicinano più alle quantità richieste dalla prima di queste due formole, non ci lasciano dedurre sè si tratti di un composto benzenilico o benzilidenico; però apparisce manifesto, dalle ricerche, che più sotto esporremo, che il prodotto, da noi ottenuto, è benzilidenamidocarbazol. Infatti questo composto, come tutti i derivati benzilidenici, bollito con acido cloridrico diluito alla pressione ordinaria, si è decomposto facilmente in aldeide benzoica e nel cloridrato di una base, che pel suo punto di fusione 246-248^0, fu riconosciuto essere amidocarbazol.

Azione dell' anidride benzoica sull' amidocarbazol.
Benzoilamidocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad \rangle NH \\ C_6H_3 \diagup \\ \qquad \diagdown NH-COC_6H_5 \end{array}$$

Gr. 5 di amidocarbazol (1 mol.) vennero mescolati intimamente con gr. 6,5 di anidride benzoica (1 mol.) e riscaldati a bagno ad olio, per un'ora circa fino a fusione completa, da 160^0 a 200^0. Il prodotto della reazione, dopo raffreddamento, si sciolse in alcool e si precipitò con una soluzione diluita d' idrato di potassio. Il

precipitato raccolto, lavato ed asciugato si può purificare cristallizzandolo varie volte dall'alcool o dall'acido acetico concentrato. Da quest'ultimo solvente si separa in laminette aventi lucentezza metallica e colore grigio piombo, fus. a 250-251°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,3876 di sostanza, essiccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero cmc. 33,2 di azoto misurati a 26° e B. 741,1 corr.

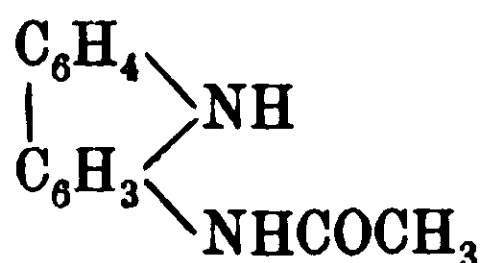
Vale a dire su cento parti:

	trovato	calcolato
N =	9,60	9,79

Questa sostanza, trattata con aldeide benzoica, non ha subìto veruna alterazione, il che indica che il gruppo amidico non è libero, ma è stato occupato dal benzoile. L'entrata del benzoile nel gruppo amidico anzichè nell'imidico trova conferma, come vedremo più sotto, nell'azione dell'anidride acetica sull'amidocarbazol.

Azione dell' anidride acetica sull' amidocarbazol.

Acetilamidocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \mid \qquad \;\; NH \\ C_6H_3\diagup \\ \qquad\quad \diagdown NHCOCH_3 \end{array}$$

Come pel benzilidenamidocarbazol, anche in questo caso abbiamo fatto agire l'anidride acetica sull'amido tanto a caldo che alla temperatura ordinaria.

A tal uopo abbiamo scaldato una molecola della base con un eccesso di anidride acetica a 140-160°, innalzando la temperatura, verso la fine della reazione, anche a 200°. Dopo raffreddamento la massa si lavò con acqua, si sciolse in alcool e si precipitò con acqua. Il precipitato, filtrato e lavato, si fece bollire con alcool in presenza di carbone animale e si ottenne puro cristallizzandolo parecchie volte da questo solvente. Esso si presenta in laminette semitrasparenti di un color bianco, con leggera tendenza al roseo, fus. a 213-214°. Questo derivato è solubilissimo nell'acido acetico concentrato e discretamente a caldo nello stesso acido diluito.

Abbiamo anche fatto agire sull' amidocarbazol un eccesso di anidride acetica alla temperatura ordinaria. Appena le due sostanze vengono in contatto la temperatura si eleva considerevolmente. Si abbandona il tutto a sè per 24 ore, e quindi si purifica il prodotto col processo sopra descritto. In questo caso il rendimento è maggiore, perchè non si ottiene sostanza resinosa che in piccola quantità.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

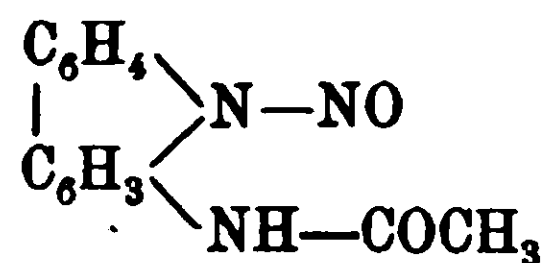
I. gr. 0,3608 di sostanza, essiccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,1825 di acqua e gr. 0,9836 di anidride carbonica.
II. gr. 0,3263 fornirono cmc. 36,4 misurati a 22°,5 e B. 746,7 corr..

E su cento parti :

	trovato	calcolato
C =	74,36	75,00
H =	5,61	5,36
N =	12,71	12,50

L' acetilderivato, scaldato col bagno-maria per due ore in tubo chiuso con ioduro di metile non subì alcuna modificazione.

Acetilamidonitrosocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad\quad > N-NO \\ C_6H_3 \diagup \\ \qquad\quad \diagdown NH-COCH_3 \end{array}$$

Questo prodotto è stato preparato nell'intento di dimostrare che nel sopradetto acetilderivato il gruppo acetilico non si trova nel gruppo imidico ma nell'amidico.

Gr. 2 di nitrito potassico si versano in una soluzione calda a 70-80° di gr. 5 di acetilamidocarbazol in gr. 150 di acido acetico diluito al 50 %. La reazione tosto si manifesta e dallo sciolto si depone una polvere gialla, la quale, separata dal liquido, si purificò sciogliendola varie volte a caldo nell' alcool, da cui si depose in una polvere gialla cristallina , fusibile con decomposizione a 162-164°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

I. gr. 0,3601 di sostanza, essiccata nel vuoto sull'acido solforico, fornirono cmc. 52,2 di azoto misurati a 24°,3 e B. 744,6 corr..
II. gr. 0,3108 fornirono cmc. 45 di azoto misurati a 23° e B. 747,9 corr.

Vale a dire su cento parti :

	trovato	calcolato
I.	N = 16,37	16,60
II.	N = 16.50	

Il nitrosocomposto è solubile nell'acido acetico concentrato, pochissimo nell'acido acetico diluito, nell'etere di petrolio e nel benzol. Si scioglie pure nell' acido solforico concentrato e la soluzione assume una magnifica colorazione verde.

Riscaldato con una soluzione acquosa di cloruro stannoso, si decompose rigenerandosi l' acetilamidocarbazol. Analogo risultato ottenne Zeidler riducendo il nitrosocarbazol.

La formazione di questo nitrosoderivato viene a confermare che il gruppo acetilioo, come precedentemente è stato detto, si trova nel gruppo amidico.

Da tutti questi composti, dal non essersi formato per l' azione dell' anidride acetica e benzoica a caldo un etenil-e benzenilderivato, siamo indotti a credere come assai probabile, che il gruppo amidico non si trovi nel posto orto rispetto al gruppo imidico.

Dopo questi risultati negativi abbiamo intrapresa un'altra serie di ricerche per vedere se il gruppo amidico si trovi al posto para o ad uno dei due meta rispetto sempre al gruppo imidico, e sin d'ora, per riserbarcene lo studio, pubblichiamo i risultati ottenuti.

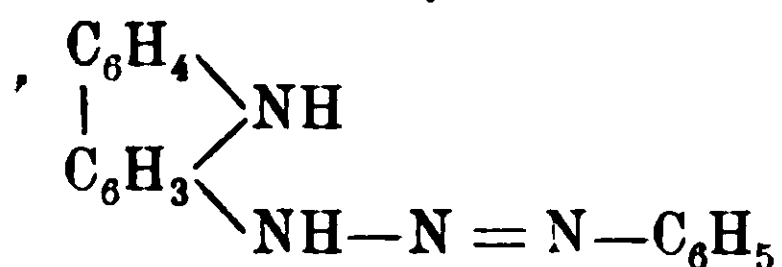
Azione del cloruro del diazobenzol sull'amidocarbazol.

Si sciolgono gr. 5 di amidocarbazol in gr. 20 di acido acetico glaciale, si diluisce la soluzione con gr. 100 di acqua e si aggiunge idrato di potassio fino a che non sia neutralizzata la maggior parte dell'acido.

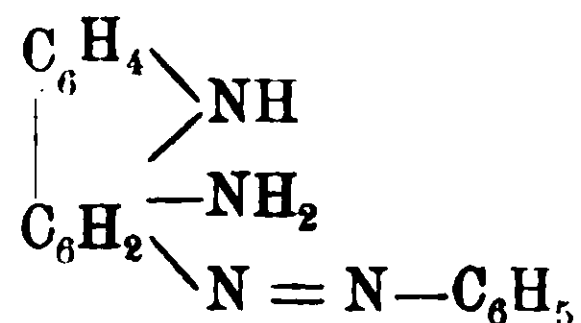
Si fa una seconda soluzione con gr. 2,6 di anilina in gr. 6,2 di acido cloridrico 1,17 diluito in gr. 50 di acqua, e, tenendo raffreddato con ghiaccio, si aggiungono, a poco a poco od agitando, gr. 2,3 di nitrito potassico, lasciando per sè il tutto per 10 minuti.

Quest'ultima soluzione si versa, a poco a poco ed agitando, sulla poltiglia di amidocarbazol anch'essa raffreddata con ghiaccio, e si lascia a sè il tutto per qualche ora. Si raccoglie quindi sopra sacchetto di tela e si spreme. In seguito si scioglie nell' alcool caldo, si filtra ed il filtrato si precipita con molt'acqua. Si ottiene così un precipitato giallo-rossastro, leggerissimo, solubilissimo nel cloroformio e nel benzol, poco solubile nell'etere di petrolio e nell'etere solforico. Si scioglie anche, a caldo, nell'acido acetico diluito e più facilmente nel concentrato. Da questo solvente, come anche da un miscuglio di cloroformio e benzina si depone in pagliette gialle fus. tra i 220-230° e che, ricristallizzate varie volte dall'etere di petrolio, si depongono in minutissimi prismi di colore giallo chiaro fus. a 228-230°.

Noi torneremo ben presto su questa sostanza, che probabilmente sarà diazobenzolamidocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \;| \qquad\;\; >NH \\ C_6H_3\diagup \\ \qquad\quad \diagdown NH-N=N-C_6H_5 \end{array}$$

per vedere se essa, sottoposta all'azione del cloridrato dell'amidocarbazol, sarà o no suscettibile di dare amidocarbazolazobenzol

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \;| \qquad\;\; >NH \\ \;| \qquad\;\diagup \\ \;| \qquad\;\; -NH_2 \\ C_6H_2\diagdown \\ \qquad\quad \diagdown N=N-C_6H_5 \end{array}$$

Parma. Istituto di Chimica, agosto 1891.

Sui prodotti di ossidazione dell' acido paradibromoomocuminico;

di M. FILETI e L. BONISCONTRO.

(Giunta il 3 Settembre 1891).

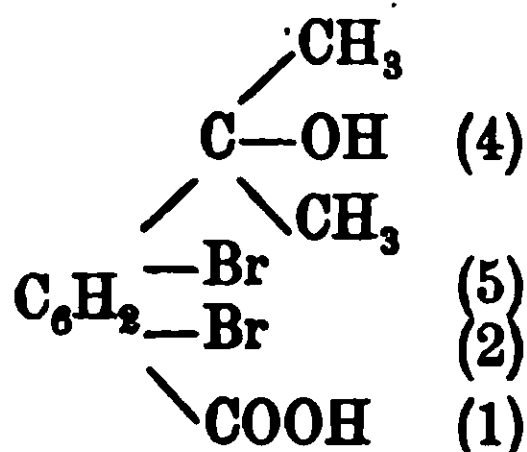
Per ossidazione dell'acido dibromoomocuminico con permanganato potassico, uno di noi, assieme a Basso, ottenne acidi paradibromocuminico ed ossipropilparadibromobenzoico (1); per confermare la formola di quest' ultimo fu trattato con acido cloridrico onde eliminare acqua ed ottenere un acido non saturo, cioè il propenildibromobenzoico. Però il prodotto della reazione aveva tutto l' aspetto dell' acido paradibromocuminico (2), lo stesso punto di fusione 149° pareva che non assorbisse del bromo, e finalmente l' analisi non poteva venire in aiuto per risolvere la questione, perchè i due corpi hanno composizione centesimale molto vicina.

Il lavoro, interrotto allora per mancanza di materiale, fu ora ripreso da noi allo scopo di constatare se l'acido cloridrico agisce anche in questo caso disidratando, come era da prevedere, e se il prodotto della reazione è perciò l' acido non saturo. Preparammo quindi derivati di quest' acido e li paragonammo coi corrispondenti del dibromocuminico, alcuni dei quali erano conosciuti, mentre altri saranno descritti più sotto. Questo esame comparativo ci condusse alla conclusione che realmente il prodotto dell' azione dell' acido cloridrico sull' ossipropilderivato è diverso dall' acido dibromocuminico. Constatammo finalmente che, contrariamente a quanto era stato prima osservato, è capace di addizionare del bromo ed è quindi l' acido non saturo propenildibromobenzoico. Se quest' ultima proprietà fosse stata conosciuta prima, sarebbe riuscito superfluo l' esame comparativo del quale sopra è parola.

Nel procurarci l'acido ossipropildibromobenzoico occorrente alle nostre esperienze facemmo delle modificazioni al processo di preparazione descritto nella memoria avanti citata; quindi esporremo

(1) Gazz. chim. 1891, XXI (1°), 58.
(2) " " " " 34.

anzi tutto il metodo più conveniente per ottenere questo corpo, descrivendo anche alcuni suoi sali e derivati, e faremo seguire lo studio comparativo degli acidi dibromocuminico e propenildibromobenzoico.

ACIDO OSSIPROPILPARADIBROMOBENZOICO.

Ossidando l'acido dibromoomocuminico su vasta scala nelle condizioni precedentemente descritte, non si ebbe un rendimento in acido idrossilato corrispondente a quello annunziato nella memoria. I risultati migliori si ottengono operando nel seguente modo.

Gr. 5 di acido dibromoomocuminico (1) si sciolgono in 150 cc. di soluzione di idrato sodico al 4 $^0/_0$ e si aggiunge poco a poco una soluzione di gr. 6,25 di permanganato potassico in 150 cc. di acqua tenendo il liquido sopra un bagno maria bollente. Quando l' ossidazione è finita, cosa che d' ordinario ha luogo dopo 12 ore circa, si decompone con qualche goccia d'alcool il piccolo eccesso di permanganato, si concentra il liquido e, dopo completo raffreddamento, si precipita con acido cloridrico evitando innalzamento di temperatura. Il precipitato, dopo disseccamento, si fa bollire con eteri di petrolio (porzione 50-80^0) i quali disciolgono l' acido dibromocuminico e lasciano indisciolto l'ossipropildibromobenzoico. Si ottengono in media gr. 3,10 di acido dibromocuminico e gr. 1,40 dell'ossidrilderivato.

(1) L'acido dibromoomocuminico fa preparato come è detto nella memoria pubblicata in questa Gazzetta, vol. XXI (1°), p. 52. L'acido omoouminioo necessario alla preparazione fa ottenuto facendo agire, colle norme indicate nella stessa memoria, l'aoido iodidrioo, e non lo stagno ed acido cloridrico, sull'acido isopropilfenilglicolico. Le numerose preparazioni fatte ci hanno dimostrato che questo metodo è preferibile alla ridazione con stagno ed acido cloridrico, tanto per la saa brevità e semplicità, quanto per la purezza del prodotto che si ottiene, e non è più dispendioso perchè l'acido iodidrico non va perduto, ma si può distillare e adoperare per le successive preparazioni.

L' acido dibromocuminico ottenuto può, alla sua volta, essere idrossilato abbenchè la reazione avvenga con qualche lentezza e mai completamente : quando una certa quantità di idrossilacido si è formata, l' acido dibromocuminico che si trova ancora presente non subisce più trasformazione, nemmeno aggiungendo eccesso di ossidante. Per questa ragione nell'ossidazione dell' acido dibromoomocuminico si ottiene sempre, assieme all' idrossilderivato, acido dibromocuminico, ed un grande eccesso di permanganato non vale a completare la reazione: di ciò ci siamo assicurati con esperienza diretta.

Gr. 5 di acido paradibromocuminico si sciolgono in 125 cc. di soluzione di idrato sodico al 4 $^0/_0$ e si aggiunge poco alla volta una soluzione al 2 $^0/_0$ di gr. 1,65 di permanganato scaldando sempre il liquido a bagno maria. Dopo circa due giorni non ha più luogo ossidazione; allora si decolora con alcool e si tratta come è stato detto precedentemente. Si ottengono in questo modo circa gr. 2 di ossidrilderivato e poco meno di gr. 3 di acido dibromocuminico inalterato.

L' acido ossipropildibromobenzoico si purifica facendolo ancora bollire con eteri di petrolio per asportare le ultime traccio di acido dibromocuminico e cristallizzandolo una volta da un miscuglio a volumi eguali di acqua ed alcool; si deposita in prismi fusibili a 214-215^0, solubili nell' alcool, acetone ed alcool metilico, poco solubili nel cloroformio e nella benzina bollenti, insolubili nell'acqua, nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio.

L' acido ossipropildibromobenzoico non si disidrata coll' acido cloridrico tanto facilmente quanto gli acidi analoghi, ad esempio l'ossipropilbenzoico. Infatti bollito con acqua o con acqua ed alcune goccio di acido cloridrico, resta inalterato, e sarà detto a proposito della preparazione dell' acido propenildibromobenzoico che la trasformazione con acido cloridrico non troppo diluito è completa all' ebollizione ma molto parziale a bagno maria. Inoltre l' acido ossipropildibromobenzoico è capace di dare un acetilderivato.

Il *sale di bario* fu ottenuto sciogliendo l'acido in idrato baritico e precipitando il piccolo eccesso di quest'ultimo con anidride carbonica. Per concentrazione della soluzione a b. m. si separa il sale baritico in prismi splendenti, molto solubili, contenenti due molecole d'acqua di cristallizzazione che perdono a 100^0.

Gr. 0,4825 di sale perdettero a 100° gr. 0,0195 di acqua e diedero gr. 0,1300 di solfato baritico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Ba + 2H_2O$
Acqua	4,04	4,25
Bario	15,84	16,17

Il sale di bario scaldato a 150° comincia a perdere una maggiore quantità di acqua senza annerirsi, ma non è più acqua di cristallizzazione, invece si elimina dall'ossipropile e si forma il sale dell'acido non saturo. Infatti mettendo in libertà l'acido dal sale baritico, che avea subìto per diverse ore l'azione di una temperatura di 150°, abbiamo trovato che conteneva una porzione solubile negli eteri di petrolio, costituita da acido propenildibromobenzoico.

Il *sale di calcio*, preparato come il precedente, è anch'esso in prismi molto solubili. Contiene tre molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 130°; a 150° incomincia a trasformarsi nel sale dell'acido propenildibromobenzoico.

Gr. 0,4050 di sale perdettero a 130° gr. 0,0275 di acqua e diedero gr. 0,073 di solfato calcico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Ca + 3H_2O$
Acqua	6,79	7,03
Calcio	5,30	5,20

Il *sale di magnesio* fu ottenuto decomponendo il sale di bario colla quantità calcolata di solfato di magnesio. È solubilissimo e cristallizza in sottili aghetti con cinque molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 100°; a temperatura più elevata si decompone.

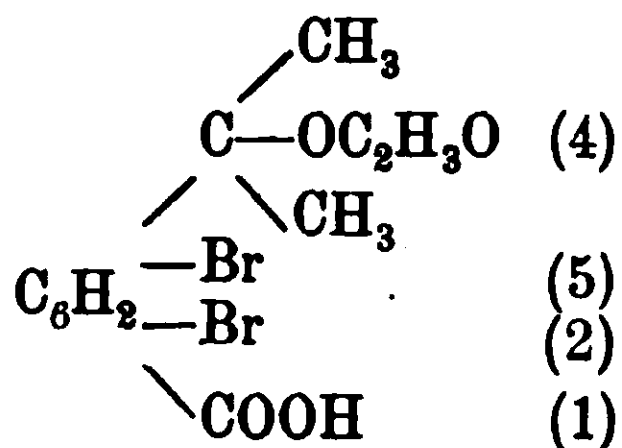
I. gr. 0,407 di sale perdettero a 100° gr. 0,0465 di acqua.

II. gr. 0,3850 di sale diedero gr. 0,0575 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Mg + 5H_2O$
Acqua	11,42	—	11,42
Magnesio	—	2,98	3,04

I sali di argento, piombo e rame (polvere verde) sono insolubili nell 'acqua.

Acido acetilossipropildibromobenzoico.

L'acido ossipropildibromobenzoico si scioglie nell'anidride acetica bollente, ma aggiungendo acqua alla soluzione dopo raffreddamento, si separa sostanza oleosa, che non tarda a solidificarsi e che è acido inalterato. Invece per l'azione del cloruro di acetile dà l'acetilderivato, corpo ben cristallizzato ma facilmente alterabile.

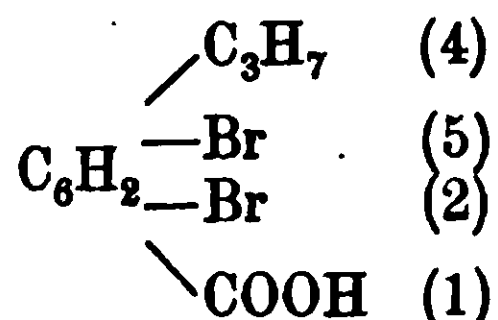
In apparecchio a ricadere si scalda l' acido ossipropildibromobenzoico polverizzato con eccesso di cloruro di acetile sino a completa dissoluzione ed a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico, si distilla la maggior parte del cloruro di acetile, si versa poco a poco la piccola quantità di liquido rimasto su ghiaccio pesto, si raccolgono i fiocchi che si separano, si lavano bene con acqua e si mettono a seccare nel vuoto in presenza di soda.

La sostanza così ottenuta si tratta con solfuro di carbonio ben secco e a freddo nel quale resta indisciolto un po' dell' acido inalterato, si scaccia completamente il solvente sopra un bagno maria tiepido, si mette ancora a disseccare il residuo nel vuoto e lo si cristallizza da eteri di petrolio deacquificati sul sodio. Da questo solvente si separa per raffreddamento in aghetti splendenti riuniti a ciuffi, fusibili a 92^0.

All'analisi non si ebbero numeri concordanti con quelli richiesti da un acetilderivato, poichè si ottenne circa 1,5 $^0/_0$ di carbonio in più; tentammo quindi di ricristallizzare la sostanza da eteri di petrolio ma, forse a causa di qualche traccia di umidità, si ricostituì l'acido ossipropildibromobenzoico, e restò ancora nel liquido un po' di acetilderivato. Che però il corpo descritto e fusibile a 92^0 sia realmente il derivato acetilico, risulta dal suo comportamento coll'acqua e cogli acidi.

Infatti bollito con acqua in tubo da saggio si fonde dapprima e tosto si rapprende in massa solida costituita da acido ossipropildibromobenzoico, come ci siamo assicurati dal punto di fusione; ma avendo perduto la soluzione acquosa, non abbiamo potuto ricercarvi l'acido acetico. Se all'acqua si aggiunge qualche goccia di acido acetico o cloridrico, la decomposizione ha luogo molto più prontamente.

Acido paradibromocuminico.

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ -Br & (5) \\ -Br & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Quest'acido fu ottenuto per la prima volta da uno di noi assieme con Crosa (1) dall'amidobromocuminico passando pel diazocomposto; poscia, com' è stato accennato in principio di questa memoria, fu riscontrato fra i prodotti di ossidazione dell'acido dibromoomocuminico.

Il miglior metodo di preparazione è quello che abbiamo avanti descritto per l'acido ossipropildibromobenzoico, cioè l'ossidazione con permanganato dell' acido dibromoomocuminico, nella quale, come abbiamo riferito, da gr. 5 di acido dibromoomocuminico si formano in media gr. 3,10 del dibromocuminico. Per averlo perfettamente puro, fondente a 149^0, basta cristallizzarlo una volta dagli eteri di petrolio.

Alcune delle sue proprietà sono già state descritte nella memoria sopra ricordata.

Il *sale di bario*, dall' acido e idrato baritico, è in lunghi aghi, poco solubili nell' acqua anche a caldo; contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde a 100^0.

Gr. 0,7770 di sale perdettero a 100^0 gr. 0,0170 di acqua e diedero gr. 0,2260 di solfato baritico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9Br_2O_2)_2Ba + H_2O$
Acqua	2,18	2,25
Bario	17,10	17,18

(1) Gazz. chim. 1891, XXI, vol, 1^o, 34.

Il *sale di calcio*, ottenuto come il precedente, è ancor meno solubile di questo nell'acqua.

Concentrando la sua soluzione si va separando in fiocchi costituiti da aghi microscopici, i quali però all'analisi non ci diedero risultati tali da permettere di stabilire con certezza una formola; pare cionondimeno che questo sale contenga una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Il *sale di potassio* è molto solubile nell'acqua, poco nell'acqua fortemente alcalina; dalla soluzione alcalina calda si deposita per raffreddamento in grossi cristalli tabulari.

I sali di argento, piombo e rame (verde-chiaro) sono insolubili.

Il *cloruro acido* fu ottenuto scaldando breve tempo a bagno maria l'acido colla quantità calcolata di percloruro di fosforo e scacciando in seguito in bagno d'olio a 130° l'ossicloruro di fosforo. Restò il cloruro allo stato di un liquido pesante, che si decompone prontamente con acqua. Senza ulteriore purificazione fu trasformato in:

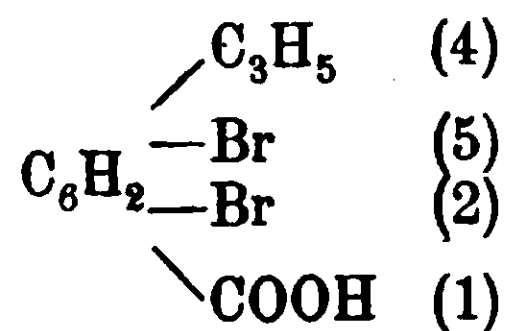
Amide. Si scioglie il cloruro nell'etere e si fa passare nella soluzione una corrente di ammoniaca. Tosto comincia a depositarsi il cloruro ammonico mescolato con un po' di amide, la quale si può ricavare lavando con acqua il miscuglio; la maggior parte però del prodotto resta sciolta nell'etere. Si caccia via il solvente e si cristallizza il residuo da un miscuglio a volumi uguali di acqua ed alcool.

Gr. 0,1865 di sostanza diedero 7 cc. di azoto ($T=24^0$; $H_0=735,2$) o gr. 0,0076717; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}Br_2ON$
Azoto	4,11	4,37

Dal miscuglio di acqua e alcool si separa in aghetti fondenti a 191-192°. È molto solubile in alcool, benzina e cloroformio, poco nell'etere e pochissimo negli eteri di petrolio.

ACIDO *p*-PROPENILPARADIBROMOBENZOICO

$$C_6H_2\begin{cases} C_3H_5 & (4) \\ -Br & (5) \\ -Br & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Scaldando in capsula a bagno maria per 3-4 ore l' acido ossipropildibromobenzoico con un miscuglio di 1 p. di acido cloridrico fumante e 2 p. di acqua, avendo cura di rimpiazzare l'acqua che si va evaporando, e portando poi a secco, operando cioè come ha fatto R. Meyer (1) coll' acido ossipropilbenzoico, solo una piccola quantità di ossidrilderivato si trasforma nell' acido non saturo (gr. 0,5 sopra gr. 3) e i due corpi si possono separare profittando della insolubilità del primo e della solubilità del secondo negli eteri di petrolio.

Con acido cloridrico della stessa concentrazione o fumante alla temperatura di ebollizione, la trasformazione è invece completa e non si forma nessun corpo corrispondente all'acido isopropenilbenzoico di R. Meyer, ma esclusivamente acido propenildibromobenzoico. Si fa bollire per tre ore in apparecchio a ricadere l' acido ossipropildibromobenzoico col miscuglio di 1 p. di acido cloridrico fumante e 2 p. di acqua, si raccoglie su filtro, si dissecca e si cristallizza dagli eteri di petrolio.

Come è stato detto nella memoria più volte ricordata, quest'acido si presenta in prismi triclini dell'aspetto del paradibromocuminico, fusibili, come quest'ultimo, a 149°. È molto solubile nella benzina, nel cloroformio, nell'etere, nel solfuro di carbonio, nell' acetone e nell'acido acetico, discretamente negli eteri di petrolio, pochissimo nell'acqua bollente.

Nella memoria avanti citata è stato detto che questo corpo in soluzione cloroformica non assorbe il bromo alla temperatura ordinaria. Noi abbiamo constatato che ciò non è esatto; l' equivoco fu allora cagionato dal fatto che la reazione era stata eseguita sopra i pochi cristalli di acido dai quali l' uno di noi e Basso disponevano. Sciogliendo invero l' acido propenildibromobenzoico nel cloroformio ed aggiungendo la quantità calcolata di bromo in

(1) Annalen 1888, 219, 270.

soluzione cloroformica, avviene lentamente decolorazione senza che si sviluppi traccia di acido bromidrico: scacciando il solvente resta una sostanza solida la quale, allo stato grezzo in cui si trova, si fonde tra i 120° e 140°. Evidentemente si tratta di un miscuglio dal quale non sarebbe forse difficile isolare il prodotto di addizione.

Il *sale di bario* dell' acido propenildibromobenzoico, ottenuto in modo analogo al sale corrispondente del dibromocuminico, è più solubile di quest'ultimo nell' acqua bollente, e per raffreddamento della soluzione si separa in aghi contenenti due molecole e mezza di acqua di cristallizzazione che perdono a 100°.

Gr. 0,4500 di sale perdettero a 100° gr. 0,0245 di acqua e diedero gr. 0,1275 di solfato baritico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_7Br_2O_2)_2Ba + 2\,^1/_2\,H_2O$
Acqua	5,44	5,48
Bario	16,65	16,70

Il *sale di calcio* è poco solubile nell'acqua, ma si scioglie manifestamente dippiù del dibromocuminato di calcio. Per raffreddamento della sua soluzione si deposita in prismi aciculari contenenti tre molecole d'acqua che perdono a 100°.

Gr. 0,5615 di sale perdettero a 100° gr. 0,0405 di acqua e diedero gr. 0,1010 di solfato calcico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_7Br_2O_2)_2Ca + 3H_2O$
Acqua	7,21	7,37
Calcio	5,24	5,46

I sali di argento, piombo e rame (azzurro) sono insolubili.

Il *cloruro acido* fu preparato come quello dell'acido dibromocuminico; anch'esso allo stato grezzo fu sciolto in etere e sottoposto all'azione dell'ammoniaca per trasformarlo in:

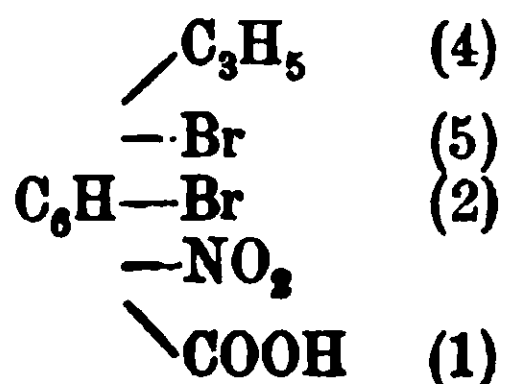
Amide. Questa è pochissimo solubile nell' etere, quindi si trova in massima parte mescolata al cloruro ammonico.

Gr. 0,5295 di sostanza diedero 20,5 cc. di azoto ($T=24^0$; $H_0=733,2$) o gr. 0,0224048; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9Br_2ON$
Azoto	4,23	4,38

È molto solubile nell' alcool, benzina e cloroformio, pochissimo neil' etere, quasi insolubile negli eteri di petrolio. Per purificarla il suo miglior solvente è il miscuglio bollente di acqua ed alcool a volumi eguali, dal quale si separa in aghi fusibili a 201-203°.

Acido mononitropropenildibromobenzoico

$$C_6H \begin{cases} C_3H_5 & (4) \\ Br & (5) \\ Br & (2) \\ NO_2 & \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Si scioglie l'acido propenildibromobenzoico in venti volte il suo peso di acido nitrico a 1,52, si versa nell' acqua o su ghiaccio pesto e si cristallizza dall' acqua bollente il prodotto che si precipita.

Gr. 0,5465 di sostanza diedero 19 cc. di azoto ($T=22^0$; $H_0=738,16$) o gr. 0,0210835; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7Br_2NO_4$
Azoto	3,85	3,83

È insolubile negli eteri di petrolio, poco solubile nella benzina, abbastanza nell'acqua bollente, molto in alcool, etere ed acetone. Dall'acqua si deposita in aghetti fondenti a 176-177°. Il corrispondente derivato dell'acido dibromocuminico, già descritto nella memoria più volte citata, si fonde invece a 199-200°.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1891.

Idrossilazione del cumonitrile;

di M. FILETI e V. ABBONA.

(*Giunta il 3 settembre 1891*).

Alcuni anni addietro uno di noi (1) cercando d' idrossilare il cumonitrile, lo scaldò a bagno maria con permanganato potassico in presenza di soluzione concentrata di idrato sodico (D = 1,25), ma non riuscì ad avere l'ossinitrile, poichè il gruppo CN si saponificò e si ottenne acido ossipropilbenzoico assieme a tereftalico. Avendo però in seguito osservato che in alcuni casi l'idrossilazione avviene anche in liquidi appena alcalini, cercammo se non fosse possibile di idrossilare il cumonitrile in soluzione neutra o leggermente alcalina in modo a non intaccare il gruppo CN.

Invero, operando alla temperatura ordinaria e in soluzione leggermente acidificata con acido solforico o senza aggiunta di acido o di potassa, si forma (se la reazione non si fa durare, come sarà detto, troppo lungo tempo) l' ossicumonitrile assieme a piccole quantità di acido ossipropilbenzoico e dell' amide corrispondente. Invece in presenza di un po' di idrato potassico, sempre alla temperatura ordinaria, si ottiene l'amide come prodotto principale e un po' dell'acido.

La reazione in soluzione acida procede in modo analogo a quella che avviene senza che si aggiunga idrato potassico; pare che si formi però meno nitrile.

1°. *Ossidazione con permanganato senza idrato potassico.* In una boccia a tappo smerigliato si mettono 200 cc. di acqua, gr. 6,4 di permanganato potassico, gr. 4 di cumonitrile e si agita di tanto in tanto per 18-20 giorni, lasciando che la reazione avvenga a temperatura ordinaria; al quinto, o sesto giorno si mostra alla superficie della soluzione una piccolissima quantità di sostanza solida, d' aspetto cristallino, la quale non aumenta notevolmente e fu riconosciuta per amide. Trascorso il tempo sopra indicato, si riscalda il liquido in apparecchio a distillazione dopo aver aggiunto tanto alcool che sia sufficiente a decolorarlo, si distilla per allon-

(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 303.

tanare il cumonitrile che non prese parte alla reazione e si concentra a bagno maria sino a piccolo volume ; per raffreddamento si separa l'ossicumooitrile come liquido oleoso che, estratto con etere e lasciato nel vuoto in presenza di acido solforico, si solidifica prontamente. Le acque madri concentrate ancora, lasciano depositare un po' di amide, e trattate in seguito con acido cloridrico danno piccola quantità di acido ossipropilbenzoico.

Da gr. 4 di cumonitrile si ottengono in questo modo circa gr. 2 dell'ossiderivato.

Se invece di sospendere la reazione al ventesimo giorno, la si fa durare più a lungo, aumenta sensibilmente la quantità di amide e diminuisce il nitrile il quale poco a poco, nella soluzione alcalina, si trasforma in amide; dopo 30 giorni il prodotto principale è amide ed invece il nitrile si riscontra in piccola quantità.

2°. *Ossidazione con permanganato in presenza di idrato potassico*. In questo caso si adoperano gr. 6,4 di permanganato, 800 cc. di acqua, gr. 2,4 di idrato potassico solido e gr. 4 di cumonitrile. Anche quì dopo quattro o cinque giorni si comincia a vedere un po' d'amide galleggiare sul liquido, ma resta sempre in piccola quantità. Quando il cumonitrile è scomparso, cosa che ha luogo dopo dieci o dodici giorni, si decompone con alcool il piccolo eccesso di permanganato e si concentra il liquido, dal quale, per raffreddamento, si deposita l'amide in lunghi aghi; si continua a concentrare sino a che si ottiene amide, e finalmente le ultime acque madri si acidificano con acido cloridrico, che mette in libertà un po' di acido ossipropilbenzoico.

Da gr. 4 di cumonitrile si ottengono gr. 3,5 di ossipropilbenzamide e gr. 0,4 dell'acido ossipropilbenzoico.

Ossipropilbenzonitrile.

L'ossipropilbenzonitrile ottenuto nel modo già descritto si purifica cristallizzandolo uno o due volte dalle porzioni molto volatili degli eteri di petrolio, nei quali resta indisciolto quel po' di amide formatasi eventualmente nella reazione.

I. gr. 0,2821 di sostanza diedero gr. 0,7660 di anidride carbonica e gr. 0,1851 di acqua.

II. gr. 0,2451 di sostanza diedero 18,5 cc. di azoto ($T = 19^0$; $H_0 = 735,73$) o gr. 0,0211995.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C_3H_7O\\CN\end{smallmatrix}$
	I.	II.	
Carbonio	74,05	—	74,53
Idrogeno	7,29	—	6,83
Azoto	—	8,63	8,68

È molto solubile nell'alcool e nell'etere, abbastanza nell'acqua, poco negli eteri di petrolio a caldo, pochissimo a freddo; pel raffreddamento della soluzione in questi ultimi si deposita in lamine allungate o piuttosto aghi appiattiti, splendenti fusibili a 51-52°.

Bollito con soluzione acquosa di idrato potassico al 50 % si saponifica facilmente dando l' acido ossipropilbenzoico fusibile a 155-156° che fu caratterizzato trasformandolo nell'acido propenilbenzoico (p. f. 160-161°).

Ossipropilbenzamide.

Si purifica cristallizzandola un paio di volte dall'acqua bollente.

I. gr. 0,3264 di sostanza diedero gr. 0,8010 di anidride carbonica e gr. 0,2157 di acqua.

II. gr. 0,2392 di sostanza diedero 17 cc. di azoto (T = 19°; H_0 = 730,74) o gr. 0,0189290.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C_3H_7O\\CONH_2\end{smallmatrix}$
	I.	II.	
Carbonio	66,92	—	67,04
Idrogeno	7,34	—	7,26
Azoto	—	7,91	7,82

È discretamente solubile nell'acqua fredda, molto nella bollente: per raffreddamento della soluzione acquosa si separa in lunghi aghi prismatici, fusibili a 144-145°. Nell' alcool è molto solubile, pochissimo nella benzina e nell'etere anche a caldo, ed è insolubile negli eteri di petrolio.

Scaldata con soluzione al 50 % di idrato potassico si trasforma, più facilmente ancora del nitrile, in acido ossipropilbenzoico.

Facendo bollire una soluzione acquosa di ossipropilbenzamide con ossido di mercurio precipitato, si forma un composto mercu-

rico che si deposita dal liquido acquoso dopo il raffreddamento e si purifica cristallizzandolo dall'alcool.

Gr. 0,5835 di sostanza diedero gr. 0,2452 di solfuro mercurico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_{12}O_2N)_2Hg$
Mercurio	36,21	35,93

È poco solubile nell'acqua bollente, quasi insolubile nella fredda; dall'alcool, nel quale si scioglie bene a caldo e poco a freddo lo si ottiene in aggregati di minuti cristalli birifrangenti, fusibili attorno a 240°.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1891.

Azione dell'acido nitrico sull'acido fenilglicolico;

nota di LEONARDO PRATESI.

(*Giunta il 16 settembre 1891*).

Dal lavoro di P. Fritzsche (1) sull'acido fenilglicolico $\begin{array}{l} CH_2.O.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$ risulterebbe che la nitrazione di quest'acido non fosse possibile od almeno riescisse solo con difficoltà. — Traduco quanto si trova indicato a questo proposito nella memoria citata in nota a pag. 696: " L'acido nitrico agisce (sull'acido fenilglicolico) a freddo solo quando " è fumante. La reazione è molto energica e non si è potuto iso- " lare un prodotto determinato. A caldo vi agisce tanto l'acido " nitrico diluito, quanto il concentrato ordinario; quest'ultimo molto " energicamente; il prodotto è dinitrofenole fusibile a 110°. "

Ciò costituendo una eccezione alla nitrabilità del gruppo C_6H_5, volli ripetere le esperienze di Fritzsche, e riconobbi che la nitrazione ha luogo anche in questo caso facilmente e per ottenere il nitroderivato non è punto necessario di allontanarsi dai metodi di nitrazione più usuali; basta introdurre poco alla volta l'acido fe-

(1) Jahresberichte der Chemie 1879, p. 694.

nilglicolico neil' acido nitrico fumante raffreddato con miscuglio frigorifero. L' acido nitrico da me adoperato aveva la densità di 44° Bè; ne impiegai 15 centimetri cubici per 5 gr. di acido fenilglicolico. Durante l' operazione non è punto necessario di curare molto il raffreddamento. Si addiziona quindi il miscuglio con egual volume d'acqua, si raffredda, si raccoglie alla tromba il prodotto solido depositatosi, si lava con acqua, si fa cristallizzare dall'acqua bollente, quindi si fraziona con cristallizzazioni nell' alcool e nuovamente si ricristallizzano le frazioni dall'acqua.

Si ottengono così due prodotti: l'uno, il meno solubile nell'alcool, fonde a 183°, l'altro a 141-142°.

Il prodotto fusibile a 183° ha tutti i caratteri e la composizione dell'acido *paranitrofenilglicolico* già ottenuto da Fritzsche per azione del paranitrofenato sodico sul monocloracetato sodico (1); infatti : Dalla combustione di gr. 0,4364 di sostanza si ebbero gr. 0,1434 di acqua e gr. 0,7765 d' anidride carbonica, quindi :

	trovato	calcolato per $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OCH_2COOH \end{cases}$
C	48,52 %	48,73 %
H	3,65	3,55

L' altro prodotto fusibile a 141-142° ha la stessa composizione, infatti dalla combustione di gr. 0,4310 si ebbero gr. 0,1393 d'acqua e gr. 0,7721 d'anidride carbonica, quindi:

	trovato	calcolato per $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OCH_2COOH \end{cases}$
C	48,86	48,73
H	3,59	3,55

Questo corpo essendo diverso dall' acido ortonitrofenilglicolico, che fonde a 156°,5 (2), pensai a tutta prima che fosse, non ostante il suo punto di fusione alquanto basso, l'acido metanitrofenilglicolico; perciò preparai questo corpo col metodo di Giacosa (3) partendo dal metanitrofenole; ma l'acido metanitrofenolglicolico così ottenuto fonde a 152° ed ha caratteri ben diversi dal corpo fusibile a 141-142°.

Dopo alcuni tentativi fatti mi convinsi che il corpo fusibile a

(1) Jahr. d. Chem. 1879, p. 698.

(2) Jahresb. d. Chem. 1879, p. 696

(3) Questa Gazzetta 9, 471.

141-142^0 non è altro che un miscuglio di acidi ortonitrofenilglicolico e paranitrofenilglicolico, comportantosi come una specie unica, almeno coi diversi solventi. — Ed infatti :

1° Facendo cristallizzare assieme parti eguali di acido *orto* e *para* e frazionando dall' acqua, le prime frazioni presentano i caratteri dell' acido para, le successive fondono a 141-142^0.

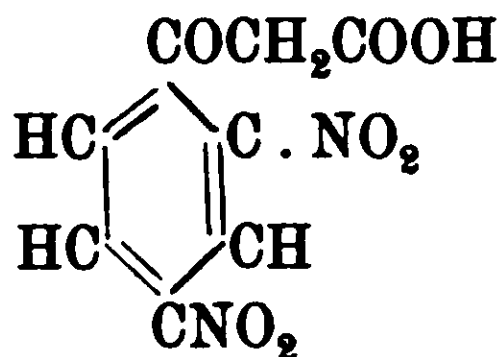
2° Facendo reagire il corpo fusibile a 141-142^0 con stagno ed acido cloridrico si precipita, già a caldo, un corpo pochissimo solubile, fusibile a 196-197^0 identico coll' anidride monocloramidofenilglicolica $C_6H_3 \begin{cases} NH \\ Cl \\ OCH_2CO \end{cases}$ che si ottiene, analogamente dall'ortoacido (1); mentre il paraacido collo stagno e l'acido cloridrico dà solo prodotti che rimanendo in soluzione non impediscono il riconoscimento dell'ortoacido. Di questi prodotti tratterò in una prossima nota.

3° Trasformando il miscuglio fusibile a 141-142^0 in sale baritico e frazionando parecchie volte con cristallizzazioni dall'acqua, si finisce coll'ottenere, nella frazione più solubile, un sale di bario che decomposto con acido cloridrico dà un acido fusibile a 156^0,5, mentre il sale meno solubile dà l'acido fusibile a 183^0.

4° Finalmente facendo reagire con potassa caustica (2) il miscuglio fusibile a 141-142^0, acidulando poscia con acido cloridrico e distillando col vapor d'acqua, si ottiene nella frazione distillata l'ortonitrofenole fusibile a 48^0 e nelle acque residuali della distillazione, il paranitrofenole fusibile a 113^0.

Resta così dimostrato che l' acido nitrico fumante freddo, della densità di 44^0 Bè trasforma l'acido fenilglicolico negli acido *ortonitrofenilglicolico* e *paranitrofenilglicolico*.

Se nella nitrazione si impiega acido a 48^0 Bè, si ottiene invece l'acido ortoparadinitrofenilglicolico

$$\begin{array}{ccc} & COCH_2COOH & \\ HC & & C.NO_2 \\ HC & & CH \\ & CNO_2 & \end{array}$$

di cui dirò in una prossima nota.

Napoli, agosto 1891.

(1) Jahresb. d. Chem. 1882, p. 819 e 1884, p. 1223.

(2) Riferirò in altra nota il modo di comportarsi degli acidi fenilglicolici colla potassa.

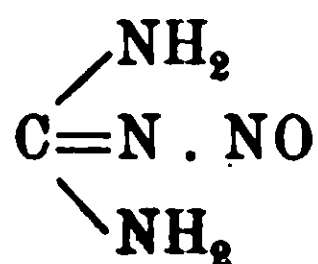
Ricerche sulla guanidina.

III. Nitroguanidina;

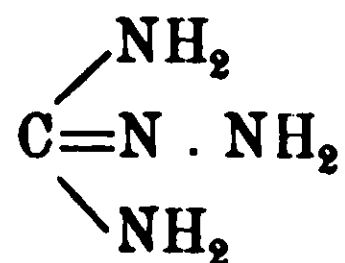
nota di GUIDO PELLIZZARI.

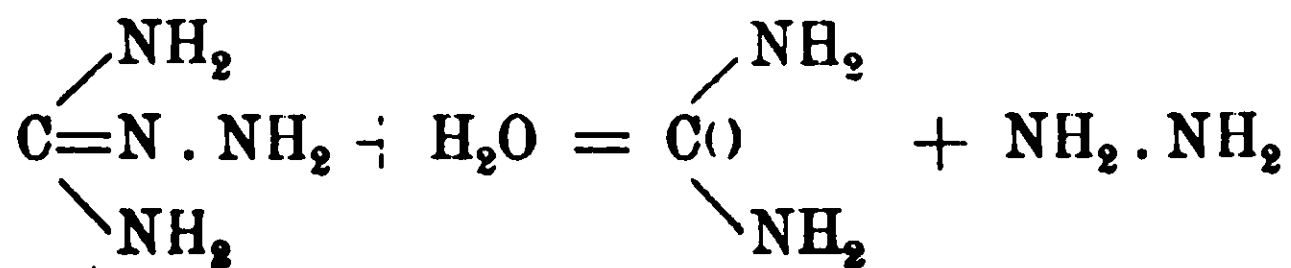
(*Giunta il 18 settembre 1891*) .

La guanidina, contenendo un gruppo NH, fa prevedere la possibilità di un nitrosoderivato. Il Jousselin fino dal 1877 descrisse come nitrosoguanidina

$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = N . NO \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

un corpo, che egli ottenne dal nitrato di guanidina, sciogliendolo nell' acido nitrico fumante oppure trattandolo coll' acido solforico concentrato.

Occupandomi da qualche tempo della guanidina e di alcuni suoi derivati, credei opportuno riprendere lo studio di questa nitrosoguanidina nel concetto di tentarne la riduzione in amidoguanidina

$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = N . NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

e da questa con una molecola d' acqua poter ottenere l' idrazina libera

$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = N . NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + NH_2 . NH_2$$

Il Jousselin, sulla preparazione e sulle proprietà della nitrosoguanidina parla in tre note pubblicate nei Comptes rendus (1). Nella prima descrivo il modo di ottenerla sciogliendo il nitrato

(1) T. 85, pag. 548, T. 88, pag. 814 e 1086.

di guanidina in poco acido nitrico fumante, in cui si sia fatto passare una corrente di acido nitroso. La soluzione scaldata leggermente per qualche minuto vien lasciata un poco a sè e poi versata nell'acqua fredda. Si forma così un abbondante precipitato di piccoli cristallini aghiformi di aspetto come l' amianto, che si purificano facilmente cristallizzandoli dall'acqua bollente. Di questo composto non è dato nella prima nota che una determinazione di azoto; la quale porta ad un resultato di 62,18 %, mentre l'azoto calcolato per la nitrosoguanidina è 63,63 %. Benchè l'autore prometta di dare un' analisi più approssimata, pure nelle altre due note pubblicate dopo, non si trova nessun' altro dato analitico. Si parla invece più estesamente delle proprietà di questa sostanza e vien dato un altro metodo di preparazione, che consiste nel trattamento del nitrato di guanidina coll' acido solforico concentrato.

Ripetendo queste preparazioni ottenni anch'io un corpo; il quale cristallizzato dall' acqua si presenta in bellissimi e lunghi aghi bianchi flessibili, che a 225° si decompongono sviluppando abbondante quantità d'ammoniaca. Non sembrandomi abbastanza giustificata la denominazione di nitrosoguanidina data a questo composto, pensai prima d'ogni altra cosa a ripetere l'analisi per aver maggior garanzia sulla sua composizione. Con mia sorpresa trovai che l'analisi non corrisponde alla formola del composto.

I. gr. 0,1036 di sostanza dettero 46,9 cc. d'azoto a 11° e 749mm corrispondenti a 44,5 cc. a 0° e 760mm = gr. 0,05582.

II. gr. 0,109 dettero 48,4 cc. d'azoto a 10° e 760mm corrispondenti a 46,7 cc. a 0° e 760mm = gr. 0,05858.

III. gr. 0,2972 di sostanza dettero $CO_2 = 0,1294$ e $H_2O = 0,1119$.

IV. gr. 0,301 di sostanza dettero $CO_2 = 0,1316$ e $H_2O = 0,112$.

E sopra 100 parti:

	trovato				calcolato per	calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	CN_4H_4O	$CN_4H_4O_2$
N =	53,88	53,74	—	—	63,63	53,85
C =	—	—	11,87	11,89	13,63	11,53
H =	—	—	4,18	4,14	4,54	3,84

Questi dati analitici, mentre escludono assolutamente che il com-

posto di Jousselin sia la nitrosoguanidina portano invece ad un composto contenente un atomo in più di ossigeno.

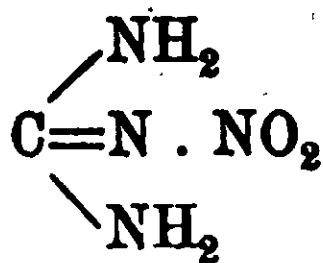
La reazione che avviene dunque sciogliendo il nitrato di guanidina nell'acido nitrico fumante, oppure trattandolo coll'acido solforico concentrato consiste nell'eliminazione di una molecola d'acqua.

$$CN_3H_5 , NO_3H = H_2O + CN_4H_4O_2 .$$

Questa sostanza non è certamente un sale dell'acido nitrico o dell'acido nitroso, giacchè trattato con potassa si decompone senza dare nitrato o nitrito potassico. Ciò nondimeno le reazioni dell'acido nitrico col solfato ferroso, colla brucina e coll'indaco si hanno benissimo anche con questo composto. Soltanto coll'acido solforico e il rame non si ha sviluppo di vapori rossi.

Singolare è il suo comportamento colla soluzione potassica: a freddo si scioglie e precipita inalterato per aggiunta di un acido; ma lasciando a sè la soluzione o meglio scaldandola, si decompone in anidride carbonica, ammoniaca e protossido d'azoto. Ho tentato di studiare quantitativamente questa reazione, ma dai saggi finora eseguiti non ebbi resultati costanti. Solo posso dire che la quantità di protossido d'azoto che si sviluppa si avvicina sempre ad una molecola per una molecola di composto. Questa eliminazione di protossido d'azoto fa supporre che anche nella sostanza due atomi d'azoto siano legati direttamente. La pochissima solubilità a freddo nell'acqua, nell'acido acetico e in altri solventi mi ha impedito di poter fare una determinazione di peso molecolare col metodo di Raoult.

Riguardo alla costituzione di quest'interessante sostanza non ho ancora dati sufficienti per stabilirla con precisione; ma tutto mi induce a credere che si tratta della *nitroguanidina*.

$$C\begin{cases} NH_2 \\ =N . NO_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

Vero è che per ora non è conosciuto nessun nitroderivato di un'amina secondaria; ma d'altra parte la guanidina per il complesso della sua molecola può benissimo mostrare reazioni differenti dalle

altre amine secondarie; tanto più che in questo caso il gruppo NH sta unito ad un radicale bivalente invece che a due radicali alchilici monovalenti.

Il fatto che l'urea non dà nessun composto simile a questo della guanidina, mentre in moltissime altre reazioni mostra un comportamento del tutto paragonabile; fa anch' esso supporre che il gruppo NO_2 debba sostituire l' idrogeno iminico che solo esiste nella guanidina.

Maggior garanzia della supposta costituzione si avrebbe, potendo ridurre la nitroguanidina in amidoguanidina e per me questa trasformazione ha un maggiore interesse, giacchè ho la speranza con essa di arrivare ad un metodo facile per preparare l'idrazina.

Ho perciò sperimentato diversi mezzi di riduzione senza ancora aver potuto separare l' amidoderivato. Il mezzo più acconcio m' è apparso quello col cloruro stannoso in soluzione molto diluita e a leggero calore. Sembra però che anche in questo modo la riduzione vada troppo oltre; perchè, tra i prodotti che ho potuto separare, ho trovato cloridrato d'ammonio e di guanidina. Essi possono separarsi coll'alcool assoluto che lascia indisciolto il primo mentre scioglie benissimo il cloridrato di guanidina. Questa base si riconosce benissimo facendone il picrato (1) oppure il cloroaurato (2) composti molto caratteristici. Del cloroaurato fu fatta anche una determinazione di oro.

Gr. 0,187 di cloroaurato dettero oro = gr. 0,0922.

	trovato %	calcolato
Au =	49,30	49,33

Se l'amidoguanidina non l'ho potuta fino ad ora isolare sembrami però che in piccola quantità essa siasi formata; giacchè nel prodotto di riduzione vi è una base che riduce molto facilmente il nitrato d'argento ammoniacale, proprietà che dovrebbe avere quest'amidoguanidina, la quale altro non sarebbe che un' idrazina sostituita.

A questo punto era del mio lavoro, che non avrei certamente pubblicato in un modo così incompleto, se non avessi visto annun-

(1) Monatshefte 1891, p. 23.
(2) Berichte I, p. 146.

ziato nel programma del prossimo congresso dei naturalisti e medici che si terrà prossimamente ad Halle, una comunicazione del Dott. Thiele sopra la *nitro* ed *amidoguanidina* che credo debba riferirsi agli stessi composti che io sto studiando. Mi riserbo di ritornare sull' argomento quando sarà pubblicato l' annunziato lavoro.

Firenze, 30 agosto 1891.

Intorno agli acidi amido-ed uretanotolilossamici;

ricerche di UGO SCHIFF ed A. VANNI.

(*Giunta il 1 ottobre 1891*).

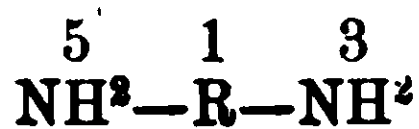
La parafenilendiamina, sottoposta all' azione del cloruro etilocarbonico, oltre al

Parafenilendiuretane $C^6H^4(NH.CO.OEt)^2$

fusibile a 193°, fa nascere anche una piccola quantità di cloridrato di

Amidofeniluretane $C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ NH.CO.OEt \end{cases}$.

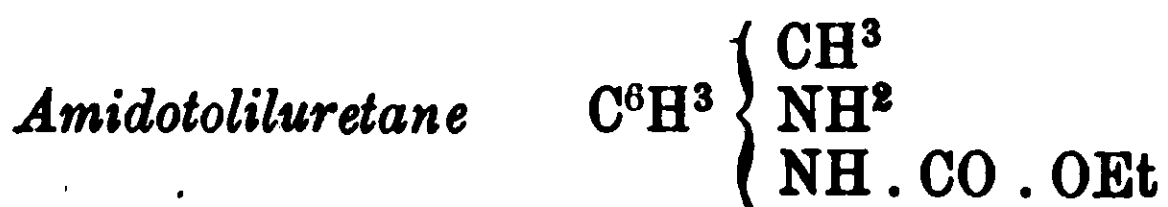
Quest' ultimo fusibile a 73° è già stato ottenuto da altri mediante metodi diversi. Quando un altro radicale viene introdotto per sostituzione nel gruppo NH^2 dell'amidofeniluretane, si otterrà sempre il medesimo composto, anche introducendo quest' altro radicale *prima* in una delle NH^2 della fenilendiamina e facendo poi agire il cloruro etilocarbonico sull'altro gruppo NH^2; lo stesso avrà luogo coi due isomerici della parafenilendiamina. Ma il caso sarà differente se, oltre alle due NH^2, un terzo radicale sostituisce un atomo d' idrogeno del nucleo e se le due NH^2, rispetto a quel terzo sostituente, non occupano posizioni simmetriche. Ammettendosi in (1), il terzo radicale, i composti

$$\overset{6}{NH^2}-\overset{1}{R}-\overset{2}{NH^2} \quad e \quad \overset{5}{NH^2}-\overset{1}{R}-\overset{3}{NH^2}$$

si comporteranno come le fenilendiamine, ma in un modo differente si comporteranno le altre quattro posizioni. Con esse si avranno composti differenti a seconda che di due radicali eguali o l'uno, o l'altro viene *prima* introdotto in una delle due NH^2 della diamina. Rispetto a questo quesito abbiamo studiato i composti che nascono dalla toluilendiamina ordinaria $C^6H^3 . \overset{1}{CH^3} . \overset{2}{NH^2} . \overset{4}{NH^2}$, se dei due radicali

Etossalile ($—C^2O^2 . OEt$) e Etocarbonile ($—CO . OEt$)

s'introduce prima o l'uno o l'altro al posto di un atomo d'idrogeno dei gruppi amidici. Come punto di partenza ci servirono a questo scopo i due oomposti

Amidotolilossametane $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ NH^2 \\ NH . C^2O^2 . OEt \end{cases}$

Amidotoliluretane $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ NH^2 \\ NH . CO . OEt \end{cases}$

composti questi dei quali dobbiamo ora in primo luogo occuparci.

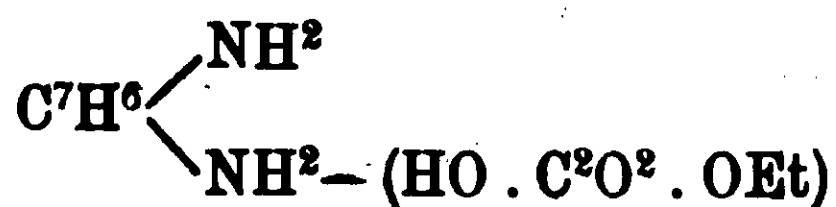
I. Amidotolilossametane.

Questo composto, già molti anni addietro, fu preparato da Tiemann (Berichte 1870, p. 222) facendo bollire una soluzione di toluilendiamina e di etere ossalico nell' alcool assoluto. Sfuggì dilora all' attenzione di Tiemann che l' ultimo alcool madre rinchiude ancora il

Toluilendiossametane $C^7H^6(NH . C^2O^2 . OEt)^2$

che sarà descritto in seguito. Toluilendiamina ed etere ossalico, scaldati senza aggiunta di alcool, agiscono appena fra di loro, ed anche aggiungendo alcool *assoluto*, la formazione dell' ossametane non progredisce che lentamente. Invece si raggiunge un progresso più rapido della reazione, quando si adoperi alcool debolmente inacquato, all'incirca del 95 per cento.

L'effetto della piccola quantità di acqua consiste probabilmente nel trasformare una piccola quantità di etere ossàlico in acido etilossalico; questo si unisce colla toluilendiamina nel composto salino

$$C^7H^6\begin{cases}NH^2\\NH^2-(HO.C^2O^2.OEt)\end{cases}.$$

L'eccesso di etere ossalico elimina una molecola di acqua da questo composto, formando amidotolilossametane, mentre che la stessa acqua eliminata trasforma un'altra piccola quantità di etere ossalico in acido etilossalico. In questo modo il processò di trasformazione diviene continuo. In tali condizioni nasce senipre anche una certa quantità di

Acido amidotolilossamico $C^7H^6\begin{cases}NH^2\\NH.C^2O^2.OH\end{cases}$

sul quale torneremo più sotto. Ed anche in questo caso l'alcool madre rinchiude il toluilendiossametane testè menzionato.

Su 40 parti di toluilendiamina e 50 parti di etere ossalico conviene adoperare 170 a 200 parti di alcool del 93 al 95 per cento. Dopo 10 a 12 ore di ebollizione a ricadere si forma una certa quantità di prodotto; l'ebollizione allora dà luogo a sussulti e la trasformazione comincia a progredire lentamente. Ora conviene fare raffreddare, raccogliere il prodotto formato, e fare continuare a bollire il filtrato. In questo modo giornalmente filtrando ed aggiungendo un poco di etere ossalico e quel poco di alcool di lavaggio, si può continuare per quattro o cinque giorni. I sussulti si manifestano dopo sempre più breve tempo e si fanno finalmente violenti a segno tale, che non conviene continuare. Su 100 gr. di toluilendiamina si raccolgono circa gr. 110 di prodotto cristallino giallo, che rinchiude una quantità variabile ed alle volte considerevole di acido amidotolilossamico. — Nella distillazione dell'alcool madre passa con esso anche l'etere ossalico non consumato e tale liquido serve come solvente in una operazione susseguente. Il residuo sciropposo dopo più giorni si rappiglia parzialmente cristallino. Per mezzo di acido cloridrico allungato se ne può estrarre

un' altra quantità di amidotolilossametane, che si precipita, dalla soluzione cloridrica mediante carbonato sodico. La parte non solubile nell' acido allungato è ordinariamente resinosa e rinchiude toluilendiossametane ed ancora un poco di acido amidotolilossamico. Di questo residuo ci occuperemo più tardi. Si ricava all'incirca il peso della toluendiamina in amidotolilossametane.

Questo medesimo composto può anche essere ottenuto, quando per un giorno si faccia bollire a ricadere una soluzione *concentrata* nell'alcool assoluto di molecole eguali di toluilendiamina e di ossamato etilico (Ossametane $NH^2 . C^2O^2 . OEt$). Adoperandosi delle soluzioni alcooliche allungate, l'ammoniaca non si elimina completamente, ma una parte di essa agisce sopra l'amidotolilossametane già formato, trasformandolo in un' amide, di cui discorreremo più tardi e la cui presenza rende la purificazione dell'ossametane abbastanza difficile. Sin d'ora notiamo che tale amide si forma quasi esclusivamente quando toluilendiamina ed ossamato etilico agiscono allo stato fuso ed a temperatura non troppo alta.

L' amidotolilossametane, preparato per mezzo della prolungata ebollizione coll'etere ossalico, fonde a 166-168°, ma è sempre giallastro anche dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool. Il composto preparato in più breve tempo per mezzo dell'ossamato etilico è di più facile purificazione. Dopo due cristallizzazioni dall'alcool bollente esso si depone in foglietto lucenti incolore che fondono a 168-170° (1). I preparati ottenuti nelle due maniere conducono ai medesimi prodotti di trasformazione e pare escluso il dubbio, che possa nei due preparati trattarsi di una isomeria di posizione.

È da notarsi che la preparazione del composto in tubi chiusi o nel digestore non offre alcun vantaggio. Il prodotto è più colorato e perciò più difficile la sua purificazione. Inoltre la trasformazione raggiunge ben presto un limite e si stabilisce un equilibrio, così che la reazione non progredisce se il prodotto formato non viene eliminato (2).

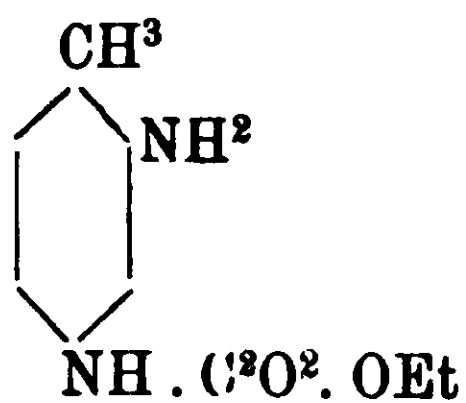
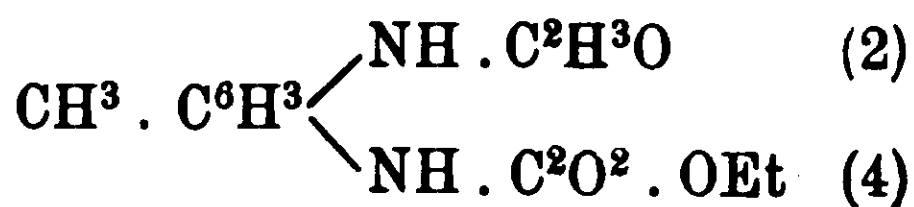
(1) In un caso fu osservato anche il punto di fusione 178°, ma c' era il dubbio se il preparato non rinchiudesse un poco di acido amidotolilossamico.

(2) " Toluilendiamina ed etere malonico ". — In condizioni eguali alle sopracitate queste due sostanze non agiscono fra di loro e nemmeno in tubo chiuso a 120°. Eliminato per distillazione l'alcool, la toluilendiamina cristallizza inalterata. Si forma in questa reazione una piccola quantità di una polvere bianca,

Da ciò che esporremo in seguito resulterà che a questo amidotolilossametane spetta la formula di costituzione:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ \diagup\diagdown NH^2 \\ | \quad | \\ \diagdown\diagup \\ NH\,.\,C^2O^2.\,OEt \end{array}$$

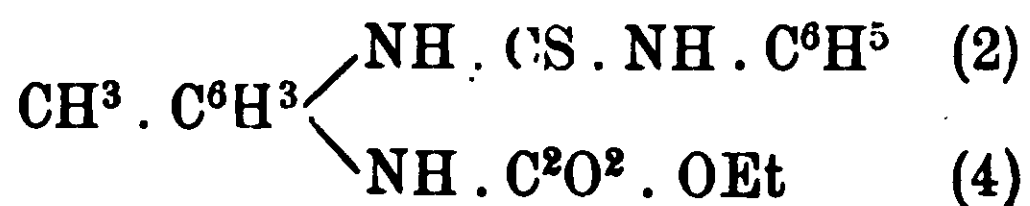
Acetamidotolilossametane

$$CH^3\,.\,C^6H^3\begin{cases} NH\,.\,C^2H^3O & (2) \\ NH\,.\,C^2O^2\,.\,OEt & (4) \end{cases}$$

L'amidotolilossametane si scioglie nell' anidride acetica bollente e la soluzione si rappiglia col raffreddamento in una poltiglia cristallina. Il composto cristallizza dall' alcool bollente in iscagliette incolore, che si sciolgono appena nell'alcool freddo. Fonde a 192^0 e si rappiglia nuovamente in cristallini.

Il dosamento dell'azoto diede i seguenti valori:

Gr. 0,325 disseccati sopra acido solforico diedero cc. 28,8 di azoto secco a 15^0,4 e 758 mm. = cc. 27,4 corr. = 0,03414 N = 10,5 $^0/_0$.
La formula richiede N = 10,6 $^0/_0$.

Solfocarbanilotolilossametane

$$CH^3\,.\,C^6H^3\begin{cases} NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,C^6H^5 & (2) \\ NH\,.\,C^2O^2\,.\,OEt & (4) \end{cases}$$

Questa solfurea mista si ottiene, sciogliendo nell'alcool assoluto

poco solubile anche nell' alcool bollente, ma che cristallizza dall' acido acetico bollente in fiocchi composti di aghetti incolori finissimi. Si comporta come la toluilenossamide ed è probabilmente la toluilenmalonamide corrispondente $C^7H^6\begin{cases} NH-CO \\ NH-CO \end{cases}CH^2$. Si scioglie facilmente e senza decomporsi nell'acido solforico concentrato. Aggiungendo a tale soluzione poco acido nitrico, essa si colora in rosso ciliegia intenso e rinchiude un composto nitrosostituito. Quest' ultimo può essere precipitato per mezzo dell' acqua e cristallizza in aghetti gialli dall'alcool bollente. La quantità disponibile di questo composto non era sufficiente per farne l'analisi.

delle quantità equimolecolari di amidotolilossametane e di fenilsolfocarbimide e scaldando la soluzione per breve tempo. Col raffreddamento depone dei prismetti incolori, che si cristallizzano dall'alcool, separandoli in questo modo da una seconda sostanza assai poco solubile. I cristalli ottenuti dalla soluzione decantata fondono a 154-155^0 e danno i seguenti resultati analitici:

I. gr. 0,4026 danno cc. 39,8 di azoto secco a 17^0,5 e 753 mm. = cc. 37,05 corr. = gr. 0,0464 N.

II. gr. 0,3481 danno cc. 34,5 di azoto secco a 17^0 e 756 mm. = cc. 32,3 corr. = gr. 0,04057 N.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Azoto	11,54	11,66	11,76 per cento.

La sostanza insolubile, dalla quale la soluzione alcoolica fu separata, è una polvere resinosa giallastra, che fonde a 198^0 e rinchiude parimente dello zolfo. Fusa coll' idrato potassico, aggiunto di pochissima acqua, forma anilina e la massa fusa rinchiude dell'ossalato potassico.

Gr. 0,2406 davano 0,1873 $BaSO^4$ = 0,0257 S = 10,68 $^0/_0$.

Per acquistare un qualche criterio sull' individualità e sull'omogeneità di questa sostanza, la si scindeva in due frazioni per mezzo dell'alcool bollente.

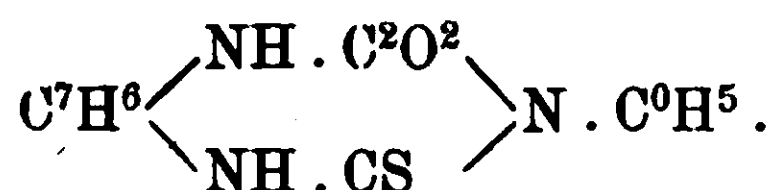
Prima frazione:

Gr. 0,1933 davano 0,1486 $BaSO^4$ = 0,0204 S = 10,55 $^0/_0$.

Seconda frazione:

Gr. 0,2185 davano 0,1743 $BaSO^4$ = 0,0239 S = 10,95 $^0/_0$.

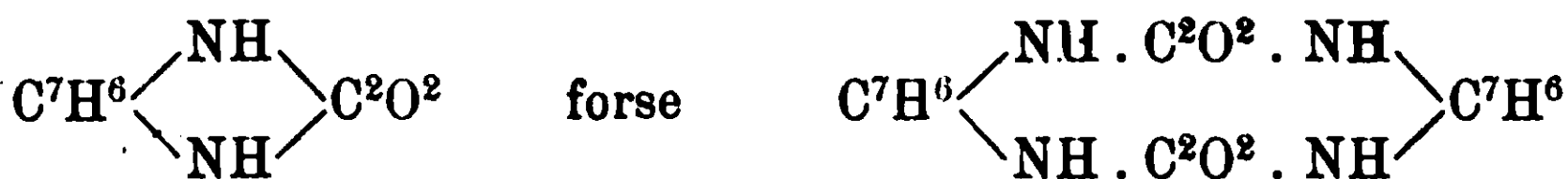
Sembra che questa sostanza poco solubile nell' alcool prenda nascimento dall' altra per eliminazione di una molecola di alcool, collegandosi in questo modo i due radicali acidi per mezzo del residuo dell' anilina

$$C^7H^6 \begin{matrix} \diagup NH \,.\, C^2O^2 \diagdown \\ \diagdown NH \,.\, CS \quad \diagup \end{matrix} N \,.\, C^6H^5 \,.$$

Per questa formola si calcola il 10,3 per cento di zolfo.

L'azione delle solfocarbimidi sostituite sulle amine, massime in presenza di alcool, si compie spesse volte in modo complicato e

conduce a molti prodotti secondari. Questo pare essere il caso anche nella nostra reazione. Ricristallizzando dall'alcool la solfurea mista, si trovano nell' alcool madre ancora almeno due corpi cristallini, di cui l'uno si presenta in fogliette lucenti fusibili a 136-138^0 e contenente anch'esso dello zolfo. La piccola quantità disponibile si oppose ad un esame più particolareggiato.

L'amidotolilossametane si scioglie poco nel solfuro di carbonio. Riscaldando l' ossametane in soluzione alcoolica, aggiunta di solfuro di carbonio, per due giorni in tubo chiuso a 100^0, si viene a produrre molto idrogeno solforato. Anche in questo caso si formano parecchi composti solforati cristallini, la cui separazione e purificazione non è troppo facile, così che non ci sembrava conveniente di occuparci ulteriormente di questa reazione.

Toluilenossamide

L' amidotolilossametane ancora alquanto colorato, rimasto nelle acque madri della purificazione di questa sostanza, ci servì per studiarne il comportamento ad alta temperatura. Fu mantenuto per una giornata a bagno di acido solforico a circa 180^0. In tali condizioni si elimina alcool riconosciuto per mezzo della reazione iodoformioa. Il prodotto fuso greggio è di color bruno scuro, ma l' alcool bollente ne estrae gran parte delle sostanze coloranti, lasciando indisciolta una sostanza polverulenta gialla. Più volte trattata coll' alcool bollente essa non si altera più sino verso 240^0, essa si agglomera, ma soltanto verso 266^0 essa si decompone completamente carbonizzandosi ed emettendo bollicine gassose. Bollito con idrato potassico concentrato si scioglie a poco a poco senza sviluppo di ammoniaca. La soluzione rinchiude ossalato ed alla sua superficie galleggia una massa resinosa, consistente per la massima parte di toluilendiamina (1).

(1) Una piccola quantità di toluilendiamina, sciolta nell'acido cloridrico allungato e scaldato leggiermente con un cristallino di clorato potassico, dà una soluzione colorata in rosso violetto chiaro. Dopo più lungo tempo la colorazione si manifesta anche a freddo. Probabilmente anche altre amine aromatiche mostreranno un portamento simile, ma nel caso dato tale reazione ci servì spesse volte per riconoscere piccole quantità di toluilendiamina, che in altro modo non sarebbe stato facile di riconoscere.

Nell'analisi questa sostanza condusse ai seguenti valori:

Gr. 0,206 davano 0,4616 CO^2 = 0,1258 C.

0,0975 H^2O = 0,0108 H

	trovato	calcolato
Carbonio	61,11	61,36
Idrogeno	5,25	4,55

Malgrado l'eccesso d'idrogeno tale composto, non capace di ulteriore purificazione, sembra essere la toluilenossamide, anche a seconda dei suoi prodotti di decomposizione. Insolubile in quasi tutti i solventi, il composto si scioglie nell'acido solforico concentrato. Se alla soluzione solforica fredda, evitando il riscaldamento, si aggiunge a poco per volta delle piccole quantità di acido nitrico, allora si forma un composto nitrosostituito di colore rosso sangue. Precipitato per mezzo dell'acqua dalla soluzione nitrosolforica, cristallizza dall'alcool bollente in aghetti gialli riuniti a fiocchi, che si sciolgono di nuovo con colore rosso nell'acido solforico.

Fatto bollire l'amidotolilossametane coll'acqua a ricadere e per otto ore, si forma pure una sostanza, insolubile nell'alcool bollente, che si decompone verso 260° e si comporta come toluilenossamide. Essa si formerebbe in questo caso per la semplice eliminazione di una molecola di alcool, il quale di fatti fu trovato nelle prime porzioni del distillato del liquido acquoso, servendoci della reazione iodoformica.

Allo scopo di confronto e di conferma cercammo di preparare il composto partendo dall'ossalato di toluilendiamina puro e ben cristallizzato. Questo sale, scaldato per più ore a bagno di acido solforico a 160°, perde acqua ed abbandona una massa fusa porosa e colorata. Trattata coll'acqua bollente, colla potassa molto allungata e calda e finalmente coll'alcool bollente, si ottenne come residuo un composto ancora giallo, che si decompose sopra 255° e mostrò del resto comportamento eguale ai preparati ottenuti dall'amidotolilossametane. In media delle analisi di parecchie porzioni si ebbero in 100 parti:

	C	H	N
	61,45	4,90	16,0
Calcolato	61,36	4,55	15,9

Nella preparazione per mezzo dell' ossalato l' estratto alcalino, soprasaturato coll'acido acetico, dà una polvere cristallina, che si dimostra essere acido amidotolilossamico.

II. Amidotoliluretane.

Facendo gocciolare del cloruro etilocarbonico in una soluzione alcoolica raffreddata non troppo concentrata di toluilendiamina, si depone il

toluilendiuretane $C^7H^6(NH . CO . OEt)^2$

già ottenuto e descritto da Lussy (Berichte VII, p. 1263). Questo composto cristallizza dall'alcool bollente in lunghi prismi incolori, fusibili a 137°.

Questo composto è molto stabile. Scaldato in tubo chiuso coll'ammoniaca alcoolica sino a 140°, cristallizza per la massima parte inalterato in bei cristalli, che furono analizzati col seguente resultato:

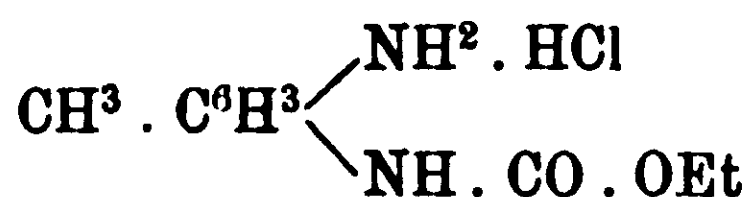
Gr. 0,2635 diedero 0,5644 CO^2 = 0,1539 C
0,1671 H^2O = 0,0185 H

	trovato	calcolato
Carbonio	58,41	58,64
Idrogeno	7,04	6,77

Soltanto una piccola quantità si era decomposta e nelle ultime acque madri colorate si trovò una minima quantità di toluilendiamina.

Il diuretane cristallizza anche inalterato dopo ebollizione colla anilina. Tali tentativi furono fatti collo scopo di togliere un solo gruppo uretanico e di trasformare il diuretano in amidotoliluretaae; ma non condussero ad alcun resultato pratico. Quest'ultimo avrebbe avuto un certo interesse, essendo il diuretane il prodotto principale della reazione, anche quando si fa agire il cloruro etilocarbonico sopra un grande eccesso di toluilendiamina. Lussy sembra essersi contentato di tale prodotto principalo, senza esaminare se un qualche altro prodotto si trovasse nella soluzione. Concentrando

questa, si ha in primo luogo un'altra piccola quantità di diuretane e nelle ultime acque madri, accanto a cloridrato di toluilendiamina, si trova un composto a molecole eguali di questa base e di cloruro etilocarbonico, formando insieme il cloridrato dell' amidotoliluretane :

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH^2 . HCl \\ NH . CO . OEt \end{cases} .$$

I residui fortemente concentrati vengono sciolti in poca acqua e la soluzione, aggiunta di potassa abbastanza concentrata, depone l' amidotoliluretane mescolato con toluilendiamina. Quest' ultima si elimina e la soluzione si decolora per mezzo di parecchie cristallizzazioni dall'alcool allungato del doppio volume di acqua ed adoperando il carbone animale. L' amidotoliluretane si presenta in forma di lunghi aghi appiattiti, che alle volte hanno uno splendore madreperlaceo. Fonde a 91° e si rappiglia cristallino col raffreddamento. È molto solubile nell' alcool caldo, moderatamente a freddo; si scioglie anche nell'etere ed alquanto nell'acqua calda.

Nell'analisi di due preparati differenti furono ottenuti i seguenti valori :

I. gr. 0,2194 diodero 0,4926 CO^2 = 0,1343 C
0,1455 H^2O = 0,0166 H.

II. gr. 0,2198 diedero 0,4965 CO^2 = 0,1354 C
0,1450 H^2O = 0,0161 H.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Carbonio	61,24	61,60	61,85
Idrogeno	7,56	7,33	7,16

Il composto si scioglie facilmente nell'acido cloridrico freddo ed allungato; il cloridrato è solubilissimo nell'acqua e cristallizza male; la sua soluzione, per aggiunta di soluzione concentrata di cloruro platinico, depone lentamente dei cristalli colore arancio chiaro di un cloroplatinato.

Con l' ammoniaca alcoolica calda il semiuretane si dimostra altrettanto resistente quanto il diuretane. Dopo scaldamento in

tnbo chiuso a 120^0, la parte cristallizzata diede ancora i seguenti valori:

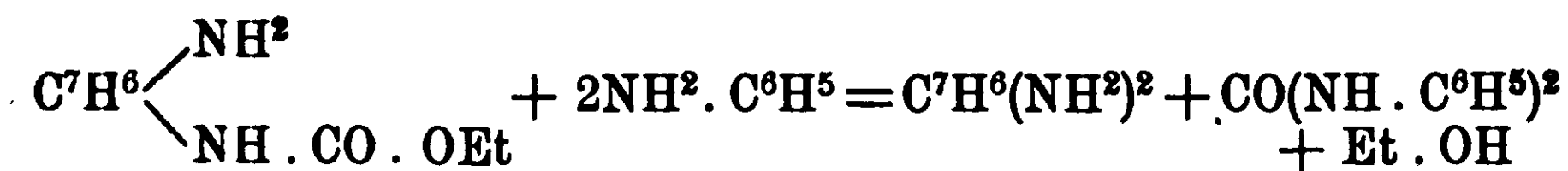
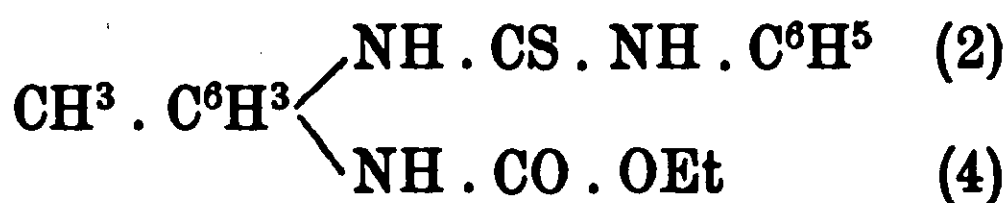
Gr. 0,2166 diedero 0,4906 CO^2 = 0,1333 C = 61,77 %.
0,1456 H^2O = 0,0161 H = 7,46 %.

L' ebollizione con anilina allungata di alcool è parimente senza azione. Scaldato alcune ore coll'anilina sola, il liquido si rappiglia in cristalli col raffreddamento. Lavando coll'etere e cristallizzando più volte dall'alcool bollente, si ricavano degli aghi incolori, fusibili a 230^0, che si dimostrarono essere *difenilurea*. Nell'etere si trovò toluilendiamina bagnata di anilina, separabili per mezzo di acido acetico allungato.

L'anilina aveva dunque agito a seconda dell'equazione:

$$C^7H^6\begin{cases} NH^2 \\ NH.CO.OEt \end{cases} + 2NH^2.C^6H^5 = C^7H^6(NH^2)^2 + CO(NH.C^6H^5)^2 + Et.OH$$

Solfocarbanilotoliluretane

$$CH^3.C^6H^3\begin{cases} NH.CS.NH.C^6H^5 \quad (2) \\ NH.CO.OEt \quad (4) \end{cases}$$

L' amidotoliluretane si unisce direttamente colla feniisolfocarbimide, se molecole eguali sciolte nell' alcool si fanno bollire per breve tempo. Il prodotto della reazione è quasi puro; con una cristallizzazione dall' alcool si hanno prismi incolori che fondono a 154-155^0 e che condussero ai seguenti resultati analitici:

Gr. 0,2947 diedero cc. 32 di azoto secco a 14^0 e 750 mm. = cc. 30,03 corr. = gr. 0,0376 N.

Gr. 0,2120 diedero 0,1478 $BaSO^4$ = 0,0202 S.

	trovato	calcolato
Azoto	12,77	12,73
Zolfo	9,52	9,72

Adoperando un eccesso di fenilsolfocarbimide o facendo bollire prolungatamente, si formano altri corpi solforati di difficile separazione. Uno di essi poteva ricavarsi quasi puro per mezzo di

alcool molto inacquato bollente. Erano scagliette lucenti, fusibili a 148-150^0, che diedero anilina nella fusione colla potassa.

Gr. 0,2318 diedero 0,577 CO^2 = 0,1570 C.
0,113 H^2O = 0,0125 H.

Gr. 0,2484 diedero 0,2618 $BaSO^4$ = 0,0359 S.

Gr. 0,2385 „ 0,2536 „ = 0,0348 S.

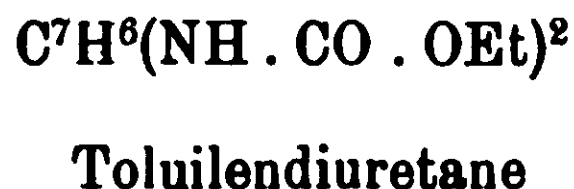
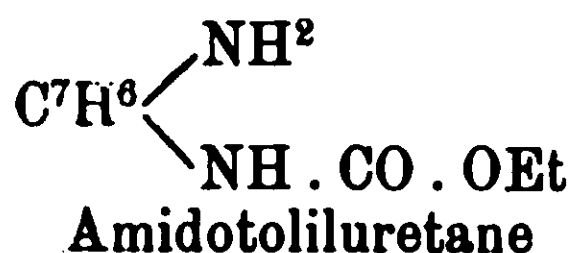
Questi valori ed anche le proprietà del composto si avvicinano alla composizione della

difenilsolfurea $CS\ (NH\ .\ C^6H^5)^2$.

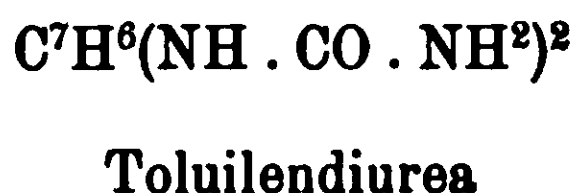
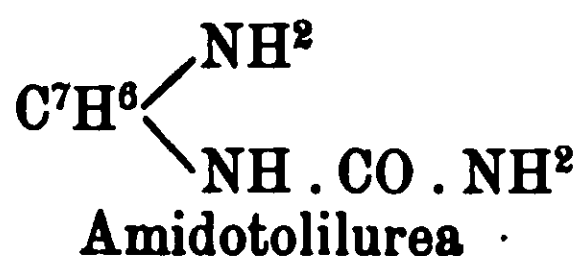
	trovato	calcolato
Carbonio	67,9	68,4
Idrogeno	5,4	5,3
Zolfo	14,5	14,1

Presso a poco la stessa composizione avrebbe anche la solfurea mista $CS\left\langle\begin{matrix}NH\ .\ C^7H^7\\NH\ .\ C^6H^5\end{matrix}\right.$ ed un tale composto potrebbe prendere nascimento dalla combinazione solfocarbimidica in seguito alla semplice eliminazione di una molecola di uretane; ma questo composto rinnchiuderebbe una quantità ancora minore di zolfo. Per altro la stabilità del gruppo uretanico, innestato nella toluilendiamina, rende poco probabile che la reazione si compia in questo senso. Ai due uretani :

$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH\ .\ CO\ .\ OEt\end{matrix}\right.$
Amidotoliluretane

$C^7H^6(NH\ .\ CO\ .\ OEt)^2$
Toluilendiuretane

corrispondono le due uree :

$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH\ .\ CO\ .\ NH^2\end{matrix}\right.$
Amidotolilurea

$C^7H^6(NH\ .\ CO\ .\ NH^2)^2$
Toluilendiurea

descritte da Stranss (Maerker) negli Annali di Liebig, Vol. 148, pag. 157. Abbiamo già detto che i primi, sottoposti all'azione

dall'ammoniaca, non si possono facilmente trasformare nelle ultime.

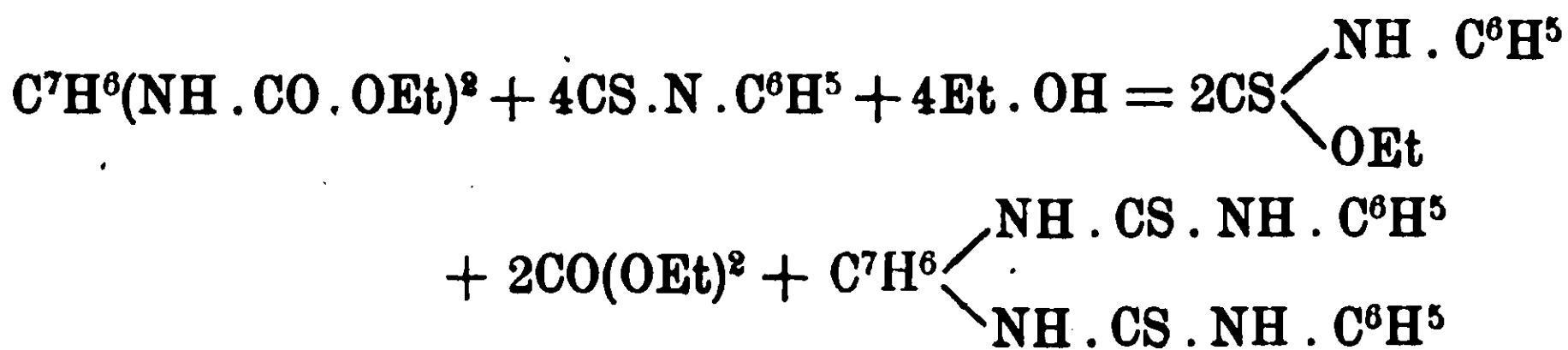
Toluilendiuretane e fenilsolfocarbimide.

Queste due sostanze, scaldate insieme, non agiscono fra di loro in un modo semplice. Aggiungendo dell'alcool, questo prende parte alla reazione ed anch' essa è abbastanza complicata a segno tale che, adoperando pochi grammi, i prodotti non si possono facilmente separare. Uno dei prodotti principali, ben cristallizzato e fusibile a 64-65°, corrisponde nelle sue proprietà e nell'analisi al

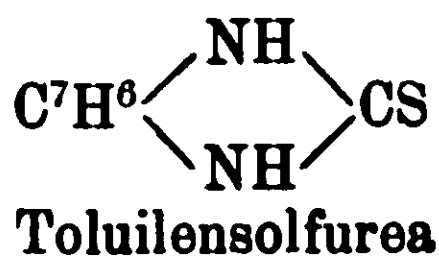
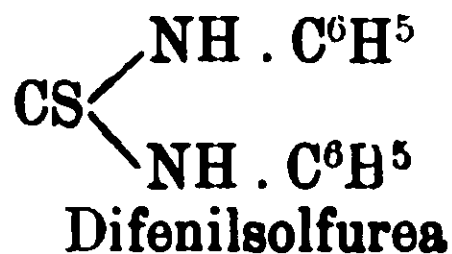
$$\textit{feniltiouretane}\ \ CS\begin{cases} NH\,.\,C^6H^5 \\ O\,.\,C^2H^5 \end{cases}$$

Nel tempo stesso si forma un poco di difenilsolfurea ed un liquido oleoso non solforato, che ha le proprietà dell'etere carbonico. Ma si generano ancora altri corpi solforati cristallini (probabilmente solfuree sostituite) simili a quelli che si ottengono nell'azione del solfuro di carbonio sulla toluilendiamina. La reazione principale e primitiva sarà bene:

$$C^7H^6(NH\,.\,CO\,.\,OEt)^2 + 4CS\,.\,N\,.\,C^6H^5 + 4Et\,.\,OH = 2CS\begin{cases} NH\,.\,C^6H^5 \\ OEt \end{cases}$$

$$+ 2CO(OEt)^2 + C^7H^6\begin{cases} NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,C^6H^5 \\ NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,C^6H^5 \end{cases}$$

Quest' ultimo toluilendisolfofenilurea, scindendosi direttamente nei due composti:

$$C^7H^6\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}CS \qquad e \qquad CS\begin{cases} NH\,.\,C^6H^5 \\ NH\,.\,C^6H^5 \end{cases}$$

Toluilensolfurea — Difenilsolfurea

potrebbe in questo modo dare luogo alla formazione di altri corpi solforati.

III. Uretanotolilossametani.

Dopo esserci occupati nelle due divisioni precedenti degli ossa-

metani e degli uretani derivanti dalla toluilendiamina, noi dobbiamo ora rivolgerci a derivati di questa diamina, che rinchiudono i gruppi uretanico ed ossametanico in una medesima molecola.

Ossametanotoliluretane

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . OEt & (2) \\ NH . CO . OEt & (4) \end{cases}$$

Quando amidotoliluretane con un poco più della quantità equimolecolare di etere ossalico si scioglie in poco alcool e se, dopo alcune ore di ebollizione a ricadere, si concentra la soluzione, questa si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina. Ricristallizzata dall'alcool allungato e scolorando con carbone animale, si ottengono prismi sottili incolori, lunghi sino ad un centimetro e fusibili a 128°.

Eccone i resultati analitici di due preparati differenti:

I. gr. 0,242 diedero 0,5065 $CO^2 = 0,1381$ C.
0,1402 $H^2O = 0,01557$ H.

II. gr. 0,233 diedero 0,4882 $CO^2 = 0,1331$ C.
0,1328 $H^2O = 0,0147$ H.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Carbonio	57,07	57,12	57,14
Idrogeno	6,43	6,31	6,12

Ossamidotoliluretane

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . NH^2 & (2) \\ NH . CO . OEt & (4) \end{cases}$$

Già più volte abbiamo fatto osservare che l'ammoniaca non attacca facilmente il gruppo uretanico dell'amidotoliluretane. D'altra parte l'ammoniaca agisce sul gruppo ossametanico dell'amidotolilossametane colla stessa facilità, con la quale l'ammoniaca agisce sull'etere ossalico. In tale maniera si comportano anche questi due gruppi negli uretanossametani misti. Se alla soluzione alcoolica dell'ossametanotoliluretaae ora descritto si aggiunge una

soluzione alcoolica piuttosto concentrata di ammoniaca, dopo circa mezz'ora, e senza che sia necessario riscaldare, si separano piccoli prismi incolori, il cui punto di fusione, anche dopo più cristallizzazioni dall'alcool, si mantiene costante a 223°. La massa fusa si rappiglia col raffreddamento in gruppi cristallini che fondono di nuovo alla medesima temperatura. L' aumento dell' azoto nel composto ci chiarisce subito intorno alla trasformazione avvenuta.

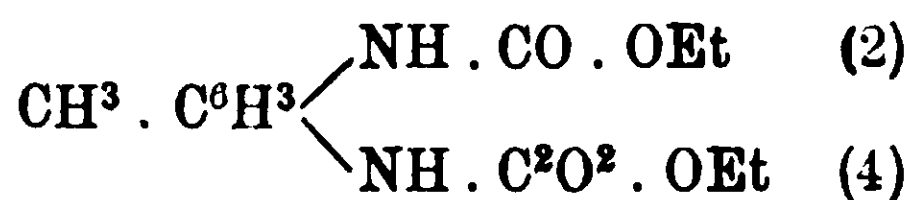
Gr. 0,1765 diedero cc. 23 di azoto secco a 17°,8 e 761 mm.
= cc. 21,62 corr. = gr. 0,0271 N = 15,4 %.

La formola richiede in azoto 15,8 %.

Il composto sviluppa ammoniaca nel riscaldamento colla potassa allungata.

Nella preparazione dei due composti ora descritti coll' applicazione di alcool al 90 %, le ultime acque madri rinchiudono una sostanza di intenso sapore dolce, sulla quale torneremo in seguito.

Uretanotolilossametane

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . OEt & (2) \\ NH . C^2O^2 . OEt & (4) \end{cases}$$

Questo composto rappresenta una isomeria di posizione in confronto all' ossametanotoliluretane fusibile a 128°; esso si forma nell' azione del cloruro etilocarbonico sull' amidotolilossametane. Cinque grammi di questo sospesi nell' alcool assoluto vengono a goccia a goccia ed agitando mescolati con cc. 2,5 di cloruro etilocarbonico, mentre che il tutto si raffredda coll'acqua ghiaccia. In questo modo il cloruro non agisce che per piccola parte sull' alcool. Il liquido assume una fluorescenza verde e si depositano piccoli cristalli di cloridrato di amidotolilossametane. Si evapora a b. m., senza separare questo cloridrato, quasi sino a secchezza e si estrae il cloridrato per mezzo di acqua debolmente acidulata con acido cloridrico. La parte rimasta indisciolta viene due volte cristallizzata dall' alcool allungato del suo volume di acqua. Dall' estratto acquoso si precipita l' amidotolilossametane non trasformato per mezzo di carbonato sodico.

L'uretanotolilossametane si presenta in aggregati sferici o con-

centrici di aghi fini setacei incolori, molto solubili nell' alcool, assai poco nell'acqua. Essi fondono a 131° (l'isomerico a 128°).

Gr. 0,2388 diedero 0,5020 CO^2 = 0,1369 C.
0,1335 H^2O = 0,0148 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	57,33	57,14
Idrogeno	6,21	6,12

Come nel composto isomerico l'ammoniaca alcoolica fredda agisce anche in questo caso soltanto sulla parte ossalica. In condizioni eguali si ottengono bei cristallini incolori di

Uretanotolilossamide $C^7H^6\begin{cases} NH.CO.OEt & (2) \\ NH.C^2O^2.NH^2 & (4) \end{cases}$

i quali, anche più volte ricristallizzati dall'alcool, fondono a 209°, mentre che l'isomerico fonde a 223°.

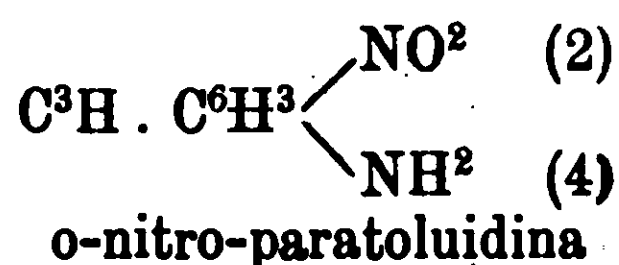
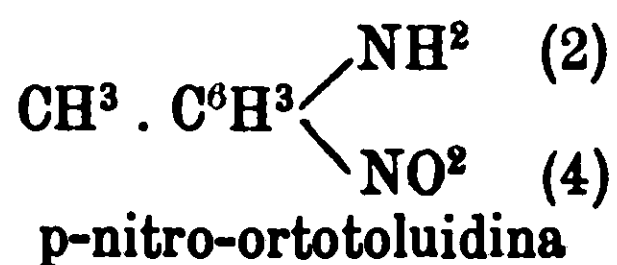
IV. Para-amidotoliluretane.

Sul principio di questa memoria è stato posto il quesito in quale delle due amidi della toluilendiamina $CH^3.C^6H^3\begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$ entrerebbe prima un radicale acido, che agisca, sostituendo l'idrogeno, su queste amidi. Intanto abbiamo già accennato le posizioni relative per i composti sino ad ora descritti. Prima di descrivere altri composti derivanti dagli uretani e dagli ossametani della toluilendiamina, ci corre l' obbligo di esporre quegli sperimenti, sui quali si basano quei nostri dati sulle posizioni, sperimenti in cui gli uretanossametani ora descritti entrano per una parte importante e come termini di confronto. Un fattore importante in questi sperimenti è pure la stabilità del gruppo uretanico introdotto, al quale abbiamo già più volte accennato.

I due amidouretani isomerici della toluilendiamina possono anche

essere ottenuti dalle due toluidine orto e para, che si trasformano nei derivati nitrosostituiti:

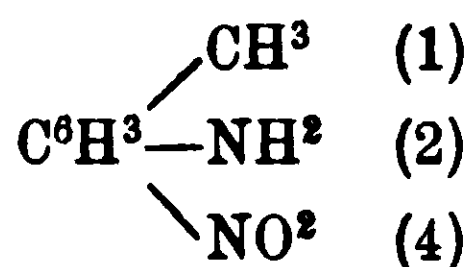
$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \end{cases} \qquad C^3H . C^6H^3 \begin{cases} NO^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$$

p-nitro-ortotoluidina   o-nitro-paratoluidina

Questi due composti nitrici, dopo trasformati nei due uretani per mezzo del cloruro etilocarbonico, possono essere ridotti nei due amidotoliluretani, allora di posizione conosciuta per via del modo di preparazione. Trattando poi i due amidouretani coll'etere ossalico, si deve arrivare ai due uretanossametani sopra descritti e per essi in tale maniera si chiarisce la posizione dei due radicali sostituenti l'idrogeno nelle due amidi. Allo scopo di raggiungere un *tertium comparationis* per quel confronto basta eseguire l'accennata serie di trasformazioni con una sola delle due toluidine e per questo ci siamo serviti della ortotoluidina, nitrurandola a seconda delle prescrizioni di Noelting e Collin (Berichte VII (1884), pag. 265) soltanto leggermente modificate.

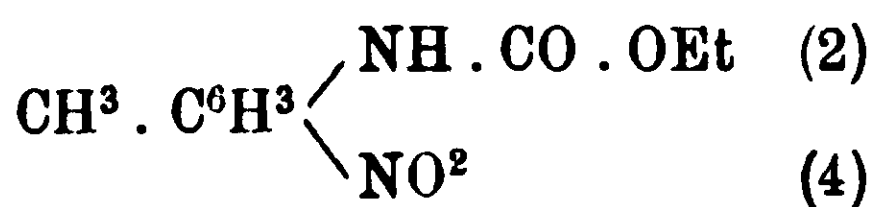
A sempre 20 gr. per volta di ortotoluidina sciolti in 200 gr. di acido solforico concentrato e dopo raffreddata la soluzione con ghiaccio e sale sin verso—10^0, viene aggiunta goccia a goccia ed agitando una soluzione parimente raffreddata di 19 gr. di acido nitrico di 1,42 in 60 gr. di acido solforico. Soltanto di tratto in tratto la temperatura si alza di pochi gradi sopra zero ed in tal caso si aspetta per farla di nuovo abbassare, cosicchè la formazione di prodotti nitrosi possa essere assolutamente evitata. La mescolanza viene lasciata nel miscuglio frigorifico — circa 2 a 3 ore — sino a che tutto si sia rappreso in una gelatina abbastanza soda, in seguito alla separazione del solfato di nitrotoluidina. La gelatina viene poi sciolta in litri 1,8 di acqua ghiaccia (pezzetti di ghiaccio) da aggiungersi a poco per volta onde evitare riscaldamento. Aggiungendo del carbonato sodico polverizzato alla soluzione del solfato, la maggiore parte della nitrotoluidina è precipitata in cristallini gialli. In questo mentre, la soluzione assume la temperatura dell' ambiente, così che il solfato sodico formato rimane in soluzione, senza impedire la rapidità della filtrazione.

Aesconda delle prescrizioni di Noelting e Collin si dovrebbe

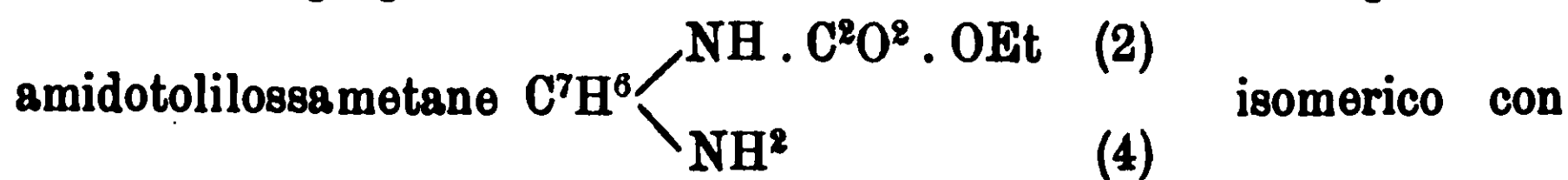
adoperare una quantità di acqua di gran lunga maggiore ; ma questa cagiona una perdita abbastanza notevole in seguito alla solubilità della nitrotoluidina. Quest' ultima è volatile coi vapori acquei ed in così fatto modo evaporando la soluzione , anche in cassole larghe a soli 60-70°, non si ricava che poca sostanza mescolata con molti cristalli di solfato sodico. Bisogna allora esporre la massa all'aria, perchè il solfato perda l'acqua e si spolverizzi, per potere estrarre mediante alcool una piccola quantità di nitrotoluidina impura , operazione questa che non conviene in alcun modo. Diminuendo l' acqua alla quantità strettamente necessaria per tenere sciolto il solfato sodico a circa 20° , si può senz' altro rinunziare alla quantità rimasta sciolta. Abbiamo anche provato di separare il solfato di nitrotoluidina dall'acido solforico per mezzo di alcool raffreddato e il solfato in questo modo può essere ricavato subito puro. Ma tale metodo non si mostrava pratico per via del fatto, che il solfato di nitrotoluidina poco solubile nell' alcool freddo , lo è abbastanza nell' aloool contenente una più grande quantità di acido solforico. La nitrotoluidina ottenuta fonde a 107°. Noelting e Collin hanno già dimostrato che, per riduzione , essa si trasforma in toluilendiamina ordinaria, così che la posizione

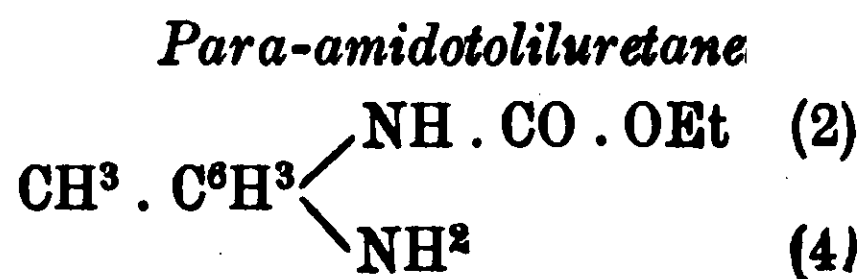
$$C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \end{cases}$$

può essere considerata come provata. Col metodo di preparazione indicato la rendita è di circa 70 al 75 per cento della calcolata, così che si ricava all' incirca il peso della toluidina adoperata in nitrotoluidina.

Paranitrotoliluretane

$$CH^3 . C^6H^3\begin{cases} NH . CO . OEt & (2) \\ NO^2 & (4) \end{cases}$$

Alla soluzione della nitrotoluidina nella quantità quintupla di alcool viene aggiunta a poco per volta la quantità calcolata di cloruro etilocarbonico. La reazione si compie senza che il liquido si scaldi notevolmente. Separansi dei cristalli di cloridrato di ni-

trotoluidina, mentre che l' uretane formato rimane in soluzione. Dopo due ore, dnrante le quali si lascia il miscuglio in un luogo caldo, si distilla l' alcool a bagno maria senza prima separare il cloridrato. Il residuo viene trattato con acqua tiepida acidulata con acido cloridrico in cui si scioglie il cloridrato, lasciando indietro l' uretane, che è quasi insolubile nella soluzione salina. Da quest' ultima si precipita la nitrotoluidina per mezzo di soluzione di carbonato sodico satura a caldo. Se la base così precipitata deve essere aggiunta ad una nuova porzione da trasformarsi, allora essa si raccoglie insieme coi cristallini di cloruro sodico frammescolati e si asciuga senza lavaggio. Sciogliendosi poi la base nell' alcool forte, il sale sodico rimane indisciolto e la piccolissima quantità sciolta non impedisce in alcun modo l' ulteriore azione del cloruro etilocarbonico. In tale modo la perdita è ridotta al minimo e di fatti la rendita è quasi la calcolata.

Il paranitrotoliluretane è alquanto solubile nell' acqua bollente, assai poco a freddo, ma si scioglie molto bene nell' alcool e nell'etere. Il prodotto greggio giallo, dopo due cristallizzazioni dall'alcool, si presenta in forma di lunghi aghi setacei incolori, fusibili a 137°. Trattando la soluzione alcoolica bollente coli' etere ossalico si forma del nitrotolilossametane cristallino e molto solubile; quest'ultimo composto per mezzo dell' ammoniaca alcoolica viene già a freddo trasformato in nitrotolilossamide. Per la serie di trasformazioni trattata in questa memoria sarebbe stato interessante di preparare dal nitrotolilossametane il corrispondente amidotolilossametane $C^7H^6\begin{cases} NH.C^2O^2.OEt & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$ isomerico con quello testè trattato. La reazione eseguita con piccola quantità conduce a sostanze resinose di difficile purificazione di cui non ci conveniva occuparci ulteriormente. Probabilmente nella reazione il composto si sdoppia ed il gruppo ossalico anch'esso si riduce.

Para-amidotoliluretane

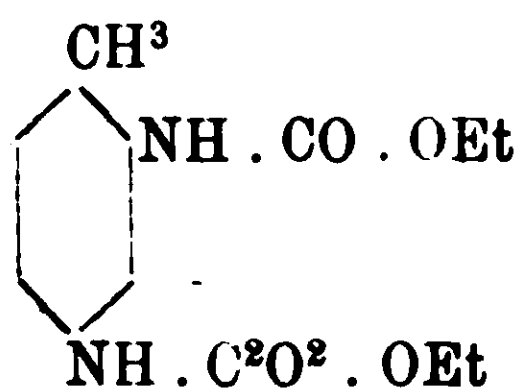
$$CH^3.C^6H^3\begin{cases} NH.CO.OEt & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$$

La nitrotoluidina dà facilmente luogo alla formazione di sostanze

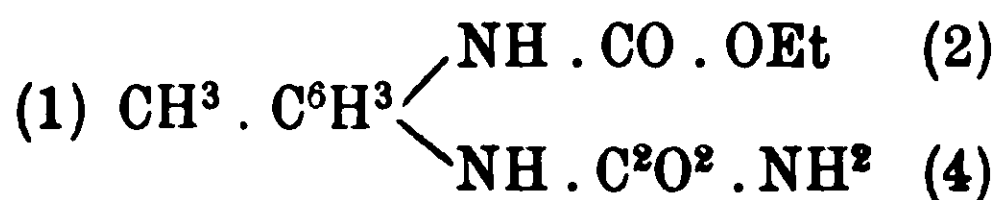
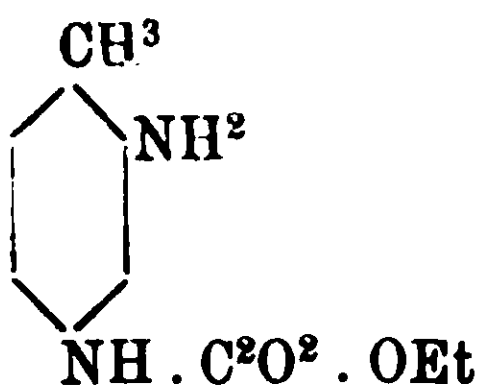
resinose colorate, se essa si scalda con alcali caustici. È per questa ragione che nel trattamento col cloruro etilocarbonico abbiamo evitata la presenza d' idrato sodico, colla cui cooperazione si raggiunge in altri casi una trasformazione più completa, è vero, a spese di un grand'eccesso di cloruro etilocarbonico. Per la stessa ragione non abbiamo eseguito la riduzione col solfuro ammonico, ma col cloruro stannoso. Anche con questo abbiamo subìto delle perdite notevoli, così che non sapremmo dire, quale metodo sia da preferirsi. Delle prove fatte coll'acido iodidrico concentrato non diedero che resine nere.

Il nitrotoliluretane fu sciolto in acido cloridrico abbastanza concentrato ed alla soluzione quasi bollente fu aggiunta la soluzione cloridrica parimente bollente di un piccolo eccesso di cloruro stannoso nella proporzione di 3 $SnCl^2$ per una molecola di nitrotoliluretane. La reazione è abbastanza viva e specialmente al principio bisogna sempre aspettare prima di aggiungere una nuova quantità di soluzione stannosa. Compiuta la reazione si allunga con molt'acqua, si elimina il cloruro stannico per mezzo dell'idrogeno solforato e si evapora quindi in una corrente di questo gasse. Già durante l' evaporazione il liquido si fa scuro e depone resine colorate. La soluzione concentrata, sovrasatura con carbonato sodico, fornisce una massa semiliquida, che inverdisce a contatto dell'aria. Si estrae coll'etere e si trasforma nuovamente in cloridrato il residuo dell'evaporazione della soluzione eterea. Si scolora la soluzione cloridrica col carbone animale, la si decompone poi col carbonato sodico, si estrae nuovamente mediante etere e si distilla quest'ultimo. Il residuo, lasciato per più lungo tempo nello essiccatore sopra acido solforico, si rappiglia per la maggiore parte in cristalli, che si spremono tra carta sugante e si cristallizzano più volte dal cloroformio, il quale ritiene gran parte delle materie coloranti. Tali operazioni implicano perdite considerevoli, così che non si ricava che il 15 per cento all' incirca del composto nitrico in amidotoliluretane.

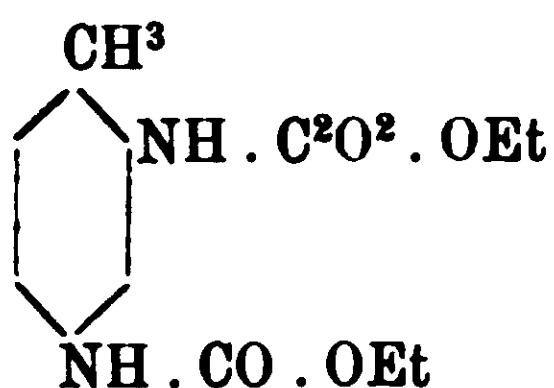
Fonde a 91° come l'isomerico preparato direttamente dalla toluilendiamina per mezzo del cloruro etilocarbonico, ma se ne distingue subito per via della sua cristallizzazione in grossi prismi duri, che facilmente ingialliscono all' aria. Ancora maggiore è la differenza nei suoi derivati ossametanico ed ossamidico. La solu-

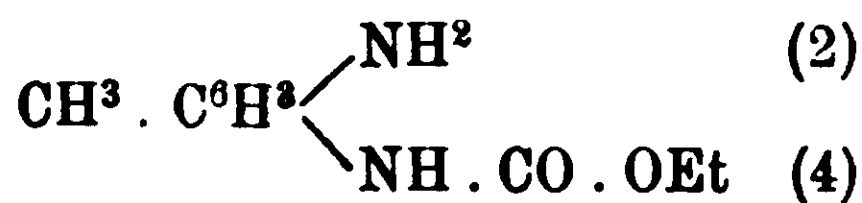
zione alcoolica viene bollita per qualche tempo coll'etere ossalico e poi evaporata sino a cristallizzazione. I cristalli più volte purificati dall'alcool allungato si presentano poi in forma di quegli stessi aghi setacei concentrici, fusibili a 131°, già descritti più in alto e per i quali, in seguito al modo stesso della loro preparazione, è dimostrata la costituzione

$$CH^3$$
$$NH\,.\,CO\,.\,OEt$$
$$NH\,.\,C^2O^2\,.\,OEt$$

Nello stesso modo del primo nostro preparato, ed esattamente nelle medesime condizioni questo secondo preparato subisce l'azione dell'ammoniaca alcoolica, che lo trasforma nella medesima uretanotolilossamide, fusibile a 209°, così che anche per quest'ultima rimane dimostrata la costituzione

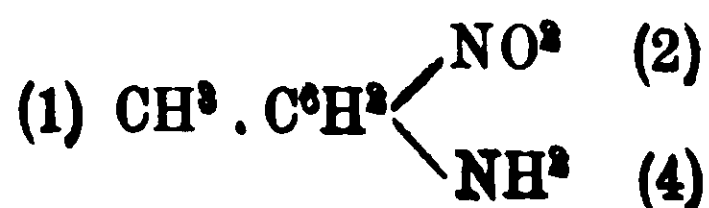
$$(1)\ CH^3\,.\,C^6H^3\begin{cases} NH\,.\,CO\,.\,OEt & (2) \\ NH\,.\,C^2O^2\,.\,NH^2 & (4) \end{cases}$$

L'uretanotolilossametane del punto di fusione 131° che abbiamo ottenuto, partendo dal nitrotoliluretane $(\overset{1}{CH^3} : \overset{2}{Ur} : \overset{4}{NO^2})$ è stato preparato più sopra, per azione del cloruro etilocarbonico su queil' amidotolilossametane che si forma dalla toluilendiamina facendovi agire l'etere ossalico. Ora noi sappiamo, precisamente per via della formazione da quel nitrotoliluretane, che nel derivato ossametanico il gruppo uretanico si trova in posizione *orto* rispetto al CH^3; perciò il gruppo ossametanico deve trovarsi in posizione *para* e l'amidotolilossametano dal quale abbiamo preso le mosse, cioè quello che si forma direttamente dalla toluilendiamina, deve per conseguenza avere la costituzione

Giungiamo così per il gruppo ossalico alla conclusione che l' etossalile, agendo sulle due NH^2 della toluilendiamina (1, 2, 4) sostituendone l' idrogeno, agisce in primo luogo sulla NH^2 che si trova in posizione *para* rispetto al CH^3.

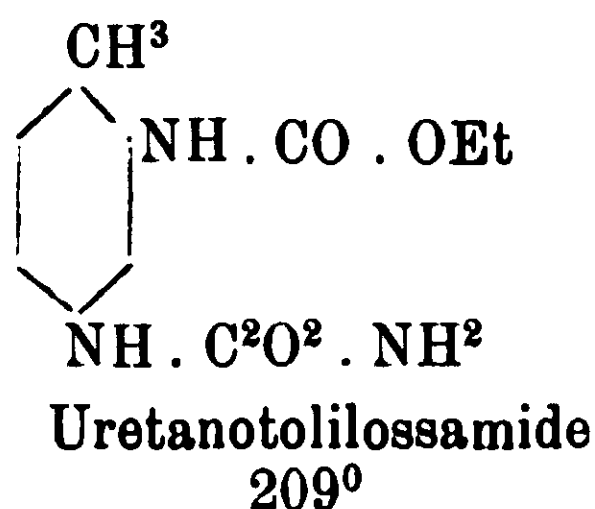
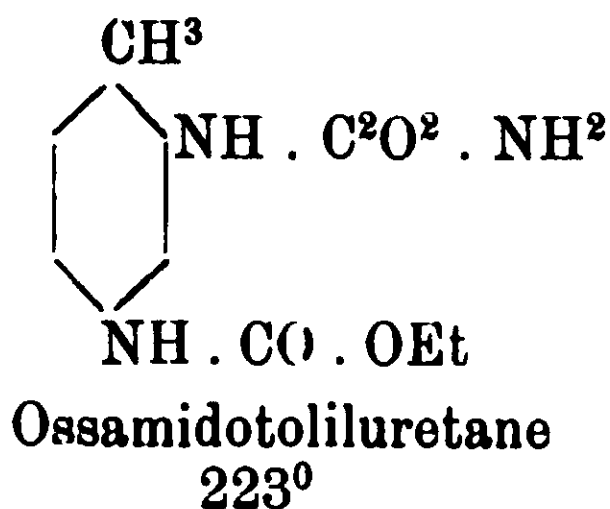
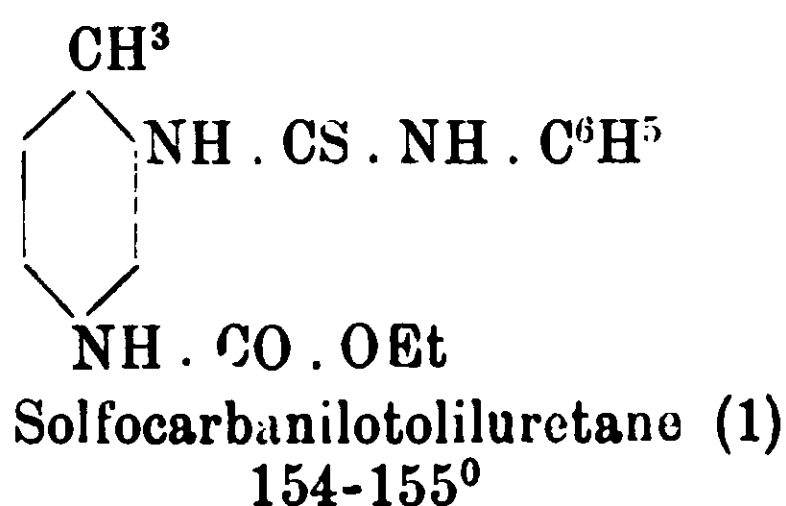
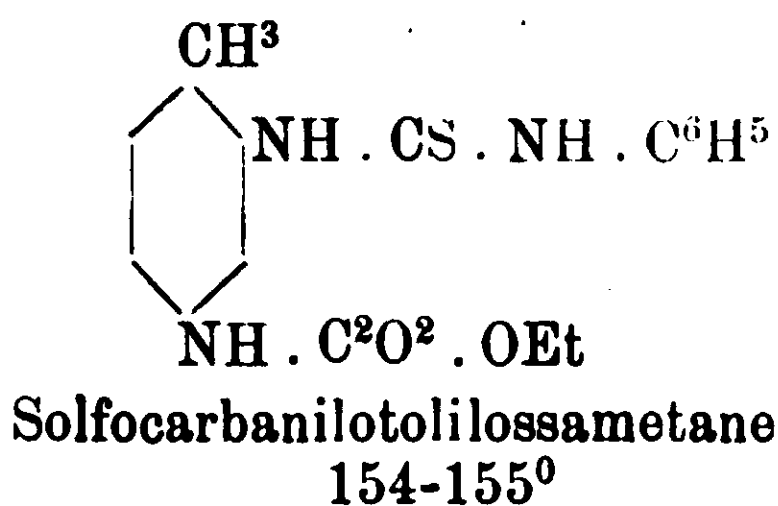
Se per l'uretanotolilossametane del punto di fusione 131⁰ è dimostrata la costituzione sopramenzionata, n'emerge come ulteriore conseguenza, che l'ossametanotoliluretane isomerico fusibile a 128⁰ deve avere la costituzione:

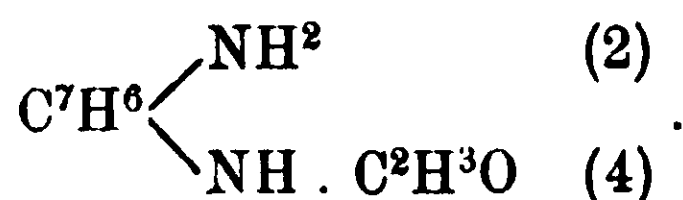
$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \text{(anello benzenico)}\; NH . C^2O^2 . OEt \\ NH . CO . OEt \end{array}$$

Rammentiamoci che questo composto è stato ottenuto facendo agire l'etere ossalico su quell'amidotoliluretane, che si forma nell'azione del cloruro etilocarbonico sulla toluilendiamina. Se l'etossalile occupa il posto *orto*, allora è chiaro, che l'amidotoliluretane corrispondente deve avere la costituzione

$$CH^3 . C^6H^3 \langle \begin{array}{ll} NH^2 & (2) \\ NH . CO . OEt & (4) \end{array}$$

Anche in questo caso perciò giungiamo alla conclusione che l'etocarbonile, agendo sulle due NH^2 della toluilendiamina (1, 2, 4) sostituendone l' idrogeno, agisce in primo luogo sulla NH^2, che rispetto al CH^3 si trova in posizione *para*.

Questa seconda dimostrazione, è vero, è stata data sulla base della prima, ma questa prima vi entra soltanto per via di esclusione e nelle sue conseguenze, la seconda dimostrazione può essere considerata indipendente dalla prima e le serve perciò di valida conferma. Una dimostrazione del tutto indipendente anche per la sua base potrebbe essere data eseguendo tutta la serie sopracitata di trasformazioni partendo dalla ortonitroparatoluidina.

$$(1)\; CH^3 . C^6H^3 \langle \begin{array}{ll} NO^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \end{array}$$

ma per ora non abbiamo ritenuto necessario di entrare in tale ricerca.

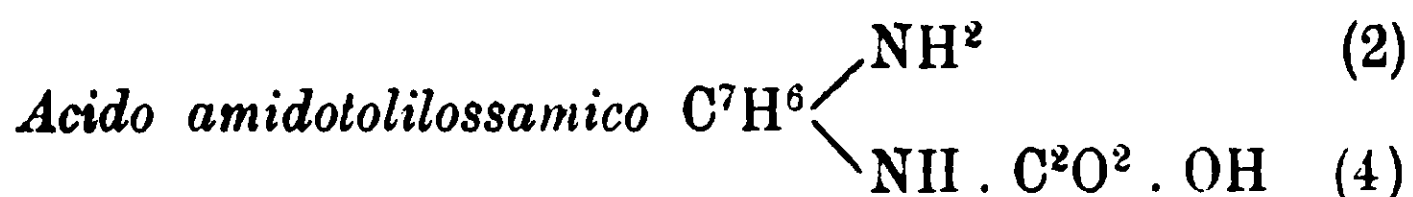
Da quel che siamo andati esponendo risultano per le due uretanossamidi isomeriche le formule di costituzione:

e le formule seguenti per i due derivati solfocarbimidici:

Le conclusioni precedentemente esposte porterebbero ad un metodo semplice di preparazione dell'amidotoliluretano $C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH.CO.OEt & (2)\\ NH^2 & (4)\end{matrix}\right.$.
Se un radicale acido agisce nella toluilendiamina in primo luogo sul NH^2 para, allora il primo derivato acetilico sarebbe

$$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH^2 & (2)\\ NH\,.\,C^2H^3O & (4)\end{matrix}\right. .$$

(1) " Toluilendiamina ed etere carbonico. " Come in molti altri casi, cos anche colla toluilendiamina, l' etere carbonico si dimostra quasi del tutto indifferente, sia facendoli bollire insieme, sia aggiungendovi dell'alcool. Nel primo caso si forma una piccola quantità di scagliette bianche lucenti, che non fondono neppure a 250° e le quali, a seconda del loro portamento chimico, della loro solubilità nell'acido solforico concentrato e della reazione di tale soluzione coll'acido nitrico, potrebbero essere un polimero della toluilenurea $C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$.

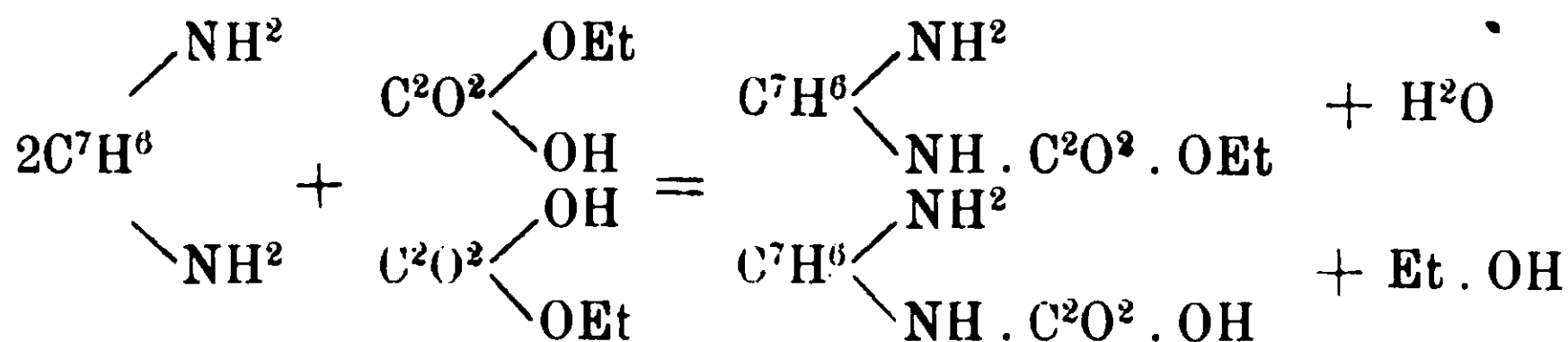
Introducendo in questa amidotolilacetamide il gruppo etilocarbonico nel NH^2 orto, e sottoponendo poi il composto resultante ad una saponificazione non troppo energica, si dovrebbe riuscire ad eliminare l'acetile senza che venga attaccato il gruppo uretanioo, vista la più volte rammentata resistenza di questo gruppo. Le reazioni di fatti si compiono in questo modo, ma i saggi fin qui eseguiti non condussero ad alcun resultato pratico. Facendo agire il cloruro etilocarbonico sulla soluzione alcoolica dell'amidotolilacetamide, l'acido cloridrico che si libera non agisce soltanto salificando una seconda molecola, ma una parte dell' acido decompone il derivato acetico generando dell'etere acetico, molto toluilendiuretane ed assai poco acetamidotoliluretane. Facendo agire il cloruro etilocarbonico in presenza di soda caustica, anche in questo caso il derivato acetilico si sdoppia facilmente, mentre che una buona quantità di cloruro si distrugge inutilmente. Intendiamo continuare questi tentativi e, forse adoperando l'etere come solvente, speriamo di raggiungere un metodo pratico per la preparazione di quell'uretane.

V. Acido amidotolilossamico.

Sul principio di questa memoria è stato accennato al fatto, che l'azione dell'etere ossalico sulla soluzione alcoolica di toluilendiamina procede più speditamente e dà anche una rendita migliore, se l'alcool non si adopra allo stato assoluto, ma alquanto acquoso. Servendosi in questo modo di alcool al 92-95 per cento, si ricava accanto all' amidotolilossametane una quantità alle volte considerevole di

Acido amidotolilossamico $C^7H^6\begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH \,.\, C^2O^2 \,.\, OH & (4) \end{cases}$

che si separa in forma di polvere renosa, che provoca quella ebollizione con forti sussulti, di cui più sopra abbiamo parlato. L'acido in tale modo prodotto probabilmente *non* è il prodotto dell'azione dell' acqua su amidotolilossametane già bell' e formato. Facendo bollire quest'ultimo con acqua o con alcool fortemente inacquato, si osserva eliminazione di alcool e formazione di toluilenossamide

(vedi più sopra). È già stato accennato più in alto che la funzione della quantità di acqua consiste probabilmente nella produzione di un poco di acido etilossalico, che poi agisce sulla toluilendiamina contemporaneamente a seconda delle seguenti equazioni:

$$2C^7H^6\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \\ \diagdown NH^2\end{matrix} + \begin{matrix}C^2O^2\begin{matrix}\diagup OEt\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ C^2O^2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OEt\end{matrix}\end{matrix} = \begin{matrix}C^7H^6\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH\,.\,C^2O^2\,.\,OEt\end{matrix}\\ C^7H^6\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH\,.\,C^2O^2\,.\,OH\end{matrix}\end{matrix}\begin{matrix}+ H^2O\\ \\ + Et\,.\,OH\end{matrix}$$

agendo piuttosto a seconda della prima che non a seconda dell'altra equazione, così che l'acqua eliminata trasforma sempre una nuova piccola quantità di etere ossalico in acido etilossalico.

L'amido tolilossametane si scioglie bene nell'alcool freddo, mentre che l' acido corrispondente vi è quasi insolubile. Nondimeno la separazione richiede una quantità relativamente grande di alcool. In soluzione più concentrata sembra che l' ossametane formi un composto salino coli' acido , composto che si dissocia soltanto in soluzione allungata. L'acido rimane infine come polvere gialla che ritiene un poco di ossametane. Sciogliendo nell' ammoniaca allungata , l' ossametane si trasforma in amidotolilossamide insolubile e la soluzione decantata , soprasaturata di acido acetico, depone a poco a poco l'acido come polvere cristallina sulle pareti del recipiente. Per maggiore purificazione tale operazione viene ripetuta,

L' acido puro è quasi incoloro e fonde decomponendosi a 223°. Come acido amidato esso si scioglie egualmente bene negli alcali e negli acidi acquosi ed allungati. Nella ebollizione delle soluzioni alcaline si ha decomposizione parziale in toluilendiamina ed in ossalato. Nel riscaldamento coll'ammoniaca alcoolica in tubo chiuso, si forma una mescolanza d'amidotolilossamide, ossamide od ossalato ammonico.

Per l'analisi l'acido fu disseccato a 100°.

I. Preparato ancora colorato in giallo.

Gr. 0,2064 diedero 0,4225 $CO^2 = 0,1152$ C.

0,0995 $H^2O = 0,0110$ H.

II. Preparato quasi incoloro.

Gr. 0,2665 diedero 0,5406 CO^2 = 0,1474 C.
0,1310 H^2O = 0,0145 H.

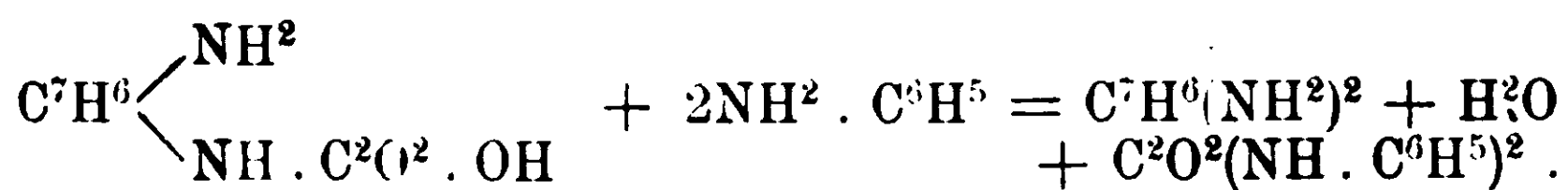
	trovato		calcolato
	I.	II.	
Carbonio	52,82	55,32	55,66
Idrogeno	5,35	5,46	5,15

Il *sale potassico* ($NH^2 . C^7H^6 . NH . C^2O^3K$) viene ottenuto se all' acido finemente polverizzato si aggiunge la quantità calcolata d' idrato potassico alcoolico. La massa disseccata e poi estratta coll'alcool lascia il sale in scagliette quasi incolore, che sono molto solubili nell' acqua.

Il *sale baritico* $2(NH^2 . C^7H^6 . NH . C^2O^3)Ba + 2H^2O$ precipita dalla soluzione del sale ammonico per mezzo del cloruro baritico in forma di una polvere bianca, che si fa cristallina lasciandola sotto il liquido. (Trovato Ba = 24,37 e 24,14 $^0/_0$ calcolato Ba = 24,5 $^0/_0$.

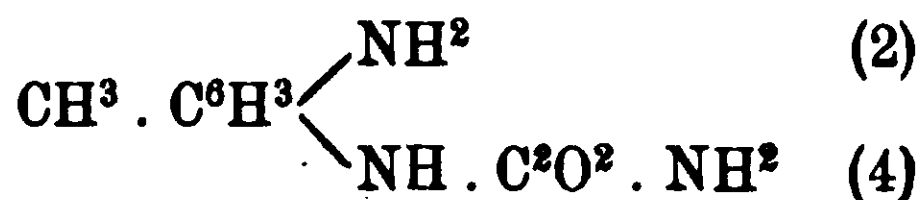
Il sale argentico ritiene tenacemente del nitrato d' argento, col quale esso si precipita parimente dal sale ammonico.

A 110^0 l' anilina non agisce sull' acido amidotolilossamico. Al di sopra di 130^0 e meglio coll'anilina bollente si ha decomposizione con eliminazione di acqua. Il prodotto principale della reazione cristallizza dalla benzina bollente in isquame incolore, fusibili a 242-243^0, che si dimostrarono essere dell' ossanilide, formata in seguito alla decomposizione :

$$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}NH^2\\ NH . C^2O^2 . OH\end{matrix}\right. + 2NH^2 . C^6H^5 = C^7H^6(NH^2)^2 + H^2O + C^2O^2(NH . C^6H^5)^2 .$$

Abbiamo preparato l' acido anche direttamente dai componenti, per poterlo confrontare con quello ottenuto per mezzo dell' etere ossalico. Aggiungendo gr. 11 di acido ossalico anidro a gr. 15 di toluilendiamina sciolti nell'alcool assoluto, l'ossalato si depone subito in forma cristallina. Facendo bollire a ricadere per un giorno, l'ossalato in parte perde dell'acqua e nel tempo stesso si manifesta l' ebollizione a sussulti, osservata già nell' azione dell' etere ossalico, quando l' acido comincia a deporsi. Dopo raffreddamento si scioglie il deposito cristallino nella potassa allungata e si so-

vrasatura coll'acido acetico. Il biossalato potassico rimane sciolto, mentre che si depongono piccoli cristalli, che hanno il punto di fusione, la composizione e le proprietà dell'acido amidotolilossamico. La rendita è piccola, anche se l'ebollizione continua per parecchi giorni e se ogni giorno si filtra il liquido caldo dal deposito, per evitare possibilmente i sussulti.

Amidotolilossamide.

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . NH^2 & (4) \end{cases}$$

L'amidotolilossametane è l'etere etilico dell'acido ora descritto. Trattando quest' etere coli' ammoniaca esso passa nell' amide corrispondente colla medesima facilità dell' etere ossalico. Difatti aggiungendo dell' ammoniaca alcoolica ad una soluzione alcoolica non troppo allungata di amidotolilossametane, essa si rappiglia ben presto in aggregati sferici di piccoli cristalli poco solubili nell'alcool freddo. Più volte cristallizzati dall' alcool bollente si presentano in forma di piccole squame risplendenti, che fondono a 203° e la massa fusa, raffreddandosi, si rappiglia di nuovo in cristalli.

Gr. 0,258 diedero 0,258 CO^2 = 0,1440 C.
0,138 H^2O = 0,0153 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	55,81	55,95
Idrogeno	5,93	5,70

In seguito al gruppo NH^2 ancora libero, l' amide funziona da base debole, si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e dà anche un cloroplatinato cristallino.

Trattando più in alto dell'amidotolilossametane abbiamo esposto che tale composto può essere preparato facendo bollire la soluzione alcoolica e *concentrata* della toluilendiamina coli' ossamato etilico $NH^2 . C^2O^2 . OEt$. In questo caso l' ammoniaca eliminata se ne va quasi completamente. Se la soluzione alcoolica è *allungata*, allora gran parte dell' ammoniaca è ritenuta nel liquido e trasforma in amidotolilossamide una parte dell'amidotolilossametane già formato.

Dalla mescolanza i due composti non si separano che difficilmente per mezzo di cristallizzazioni frazionate.

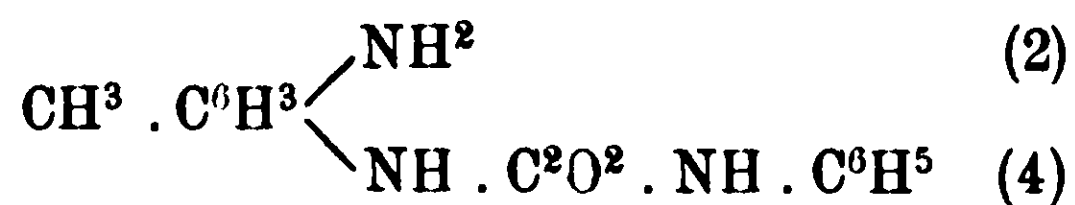
Riesce del resto di condurre l'azione dell'ossamato etilico in maniera che esso agisce sulla toluilendiamina quasi esclusivamente colla sua parte ossamidica con eliminazione di alcool. Se quantità equimolecolari delle due sostanze, senza aggiunta di un solvente, si mantengono per più ore a 110-115^0 a bagno di acido solforico, si sviluppa assai poca ammoniaca (1). Sciogliendo poi la massa fusa nell'alcool bollente, essa si rappiglia in una gelatina, ma dopo parecchie cristallizzazioni con aggiunta di poco carbone animale si ricava l'amidotolilossamide pura e del tutto identica con quella preparata dall'amidotolilossametane.

Gr. 0,2515 diedero 0,514 CO^2 = 0,1402 C.
0,133 H^2O = 0,0147 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	55,75	55,95
Idrogeno	5,87	5,70

Se in tale preparazione per mezzo della fusione si supera la temperatura di 115^0 a 120^0, allora la massa si colora fortemente e non si ricava che poco prodotto, per altro di difficile purificazione.

Amidotolilossanilide

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . NH . C^6H^5 & (4) \end{cases}$$

Quest'anilide prende nascimento, con eliminazione di alcool o di ammoniaca, quando l'amidotolilossametane o la sua amide vengono fatto bollire *per poco tempo* con anilina. Col raffreddamento della soluzione si depongono allora i cristalli. Facendo bollire più a

(1) Questa piccola quantità di ammoniaca sembra essere dovuta alla decomposizione di un poco di amidotolilossamide. Sciogliendo la massa fusa nell'alcool, rimane un poco di una polvere renosa, insolubile anche a caldo, che ha la composizione e tutte le proprietà della toluilenossamide $C^7H^6(NH . CO)^2$ che può formarsi dall'amidotolilossamide per eliminazione di ammoniaca.

lungo, l'azione è più profonda e si forma molta ossanilide. Il composto si forma più facilmente nella fusione della toluilendiamina col fenilossamato etilico (fenilossametane $C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} O . Et \\ NH . C^6H^5 \end{matrix} \right)$ nel qual caso si elimina alcool come nella formazione analoga dell'amidotolilossamide. Dopo più cristallizzazioni dall'alcool il composto non è ancora del tutto puro e ci vuole finalmente una cristallizzazione dall'acido acetico allungato.

I. Preparato coll'azione dell' anilina sull' amidotolilossametane e cristallizzato dall'alcool.

Gr. 0,201 diedero 0,5037 CO^2 = 0,1373 C.
0,1112 H^2O = 0,0123 H.

II. e III. Da toluilendiamina e fenilossametane e cristallizzato dall'alcool.

Gr. 0,2092 diedero 0,5207 CO^2 = 0,1420 C.
0,1183 H^2O = 0,0131 H.
Gr. 0,2154 diedero 0,5318 CO^2 = 0,1450 C.
0,1188 H^2O = 0,0132 H.

IV. Promiscuamente cristallizzati dall'acido acetico allungato.

Gr. 0,2082 diedero 0,5110 CO^2 = 0,1393 C.
0,1075 H^2O = 0,0119 H.

	trovato (1)				calcolato
	I.	II.	III.	IV.	
Carbonio	68,30	67,87	67,31	66,90	66,91
Idrogeno	6,11	6,26	6,13	5,71	5,57

Il preparato cristallizzato dall' acido acetico fonde a 185-186°. Per i preparati cristallizzati dall' alcool non fu osservato il punto di fusione al di là di 183°.

Le proprietà basiche dell'amidotolilossanilide sono deboli. Dalla sua soluzione alcoolica si può ottenere un cloridrato cristallizzato per mezzo dell' acido cloridrico, ma tale cloridrato perde circa la metà dell'acido già nel disseccamento a temperatura ordinaria sopra acido solforico.

(1) Queste analisi furono eseguite da P. Malfatti.

Gr. 0,066 di cloridrato disseccato titolati col metodo di Volhard

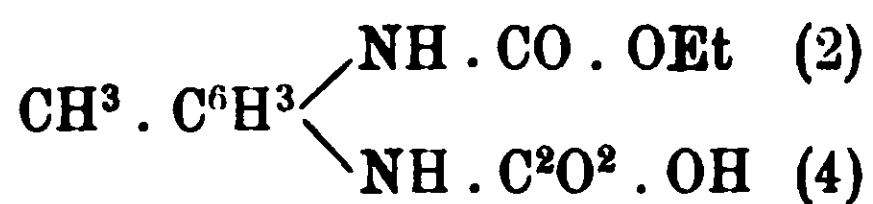
consumarono cc. 1,25 $\frac{AgNO^3}{10} = 0,004375$ Cl $= 6,63$ %.

Per una molecola di acido si calcola invece 11,62 % di Cl.

Tutti i composti precedentemente descritti, che rinchiudono ancora intatta una NH^2 della toluilendiamina danno la reazione rossa o violastra se sieno trattati col furfurol in presenza di un acido. A quel portamento fu più particolarmente richiamata la nostra attenzione per il fatto seguente degno di essere notato. Un preparato incoloro di cloridrato, ottenuto per mezzo della soluzione alcoolica di amidotolilossanilide parimente incoloro, dopo filtrato alla tromba, fu messo ancora alquanto umido sotto l' essiccatore. La mattina seguente il preparato si trovò tinto in rosso intenso. Il filtro era stato smangiato dall' acido ed assai fragile; con la reazione dell' acetato di xilidina si poteva dimostrare la presenza di furfurol. Escludendo dipoi ogni possibile sorgente di errore si poteva in seguito provocare il fenomeno a volontà e con materiali che certamente non rinchiudevano furfurol. Nel caso nostro quest'ultimo deve la sua formazione all'azione dell'acido cloridrico sulla carta da filtro. Abbiamo qui un esempio, come qualche volta possono manifestarsi colorazioni o trovarsi impurezze per via di circostanze impreviste, che prima si sottraevano ad ogni spiegazione (1).

VI. Acidi uretano-ed uramidotolilossamici.

Acido uretanotolilossamico.

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . OEt & (2) \\ NH . C^2O^2 . OH & (4) \end{cases}$$

La preparazione del sale potassico dell'acido amidotolilossamico è stata a suo luogo descritta. Tale sale finemente polverizzato

(1) Così p. e. i derivati che l'aldeide salicilica forma colle amine aromatiche primarie, che 25 anni fa non poteva ottenere incolori e ben cristallizzati, finchè ebbi a scoprire, che l' aldeide salicilica preparata dalla salicina rinchiude una traccia di furfurol, dovuto all'azione dell'acido solforico sulla parte glucosica della salicina.

viene sospeso nell'etere e quindi vi si aggiunge a poco per volta ampiamente una molecola di cloruro etilocarbonico. Non si manifesta nessuna reazione violenta ed anzi conviene riscaldare ancora per due ore a ricadere per completarla possibilmente. Si elimina quindi l'etere per distillazione e si estrae il cloruro potassico per mezzo di acqua leggermente acidulata. L' acido viene raccolto a succhiamento, lavato con non troppa acqua, e poi, ancora umido, sciolto nell' ammoniaca acquosa allungata. Precipitando coll' acido cloridrico, l' ultima traccia di sale inorganico aderente rimane in soluzione. Finalmente si cristallizza dall' alcool molto inacquato, trattando col carbone solo le ultime porzioni colorate.

L' acido uretanotolilossamico cristallizza in foglietto incolore; esso è molto solubile nell'alcool, assai meno nell'etere ed alquanto anche nell'acqua; quest'ultima soluzione ha un debole sapore dolce. Fonde a 168-170°. Disseccato sopra acido solforico ritiene ancora mezza molecola di acqua, che se ne va tra 90° e 100° con leggiero arrossamento dell'acido.

Le analisi seguenti si riferiscono a tre differenti preparati:

1) Preparati disseccati sull'acido solforico:

I. gr. 0,236 diedero 0,4557 CO^2 = 0,12428 C.
0,1220 H^2O = 0,01354 H.

II. gr. 0,2355 diedero 0,4570 CO^2 = 0,12466 C.
0,1156 H^2O = 0,01284 H.

III. gr. 0,2252 diedero 0,4355 CO^2 = 0,11877 C.
0,1145 H^2O = 0,01272 H.

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
Carbonio	52,66	52,92	52,74	52,36
Idrogeno	5,73	5,46	5,64	5,46

2) Questi preparati disseccati a 90-100°.

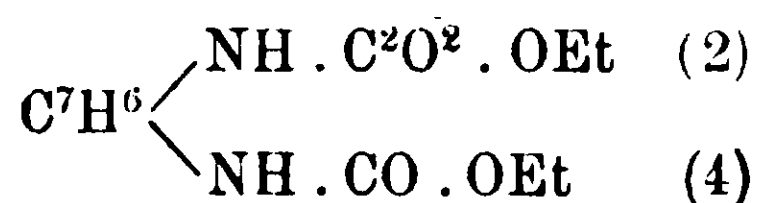
I. gr. 0,2428 diedero 0,4897 CO^2 = 0,13355 C.
0,1197 H^2O = 0,01330 H.

II. gr. 0,2345 diedero 0,4660 CO^2 = 0,12709 C.
0,1160 H^2O = 0,01288 H.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Carbonio	55,00	54,19	54,13
Idrogeno	5,47	5,49	5,26

Il sale argentico è una polvere cristallina bianca; il sale ramico precipitato dal sale ammonico mediante l'acetato è un precipitato fioccoso verde.

Nella preparazione dell'ossametanotoliluretane

$$C^7H^6\begin{cases} NH\,.\,C^2O^2\,.\,OEt & (2) \\ NH\,.\,CO\,.\,OEt & (4) \end{cases}$$

(p. f. 128°) coll' azione dell' etere ossalico sull' amidotoliluretane corrispondente, come pure nella trasformazione di questo ossametanuretane nell' amide, ma principalmente nella prima di queste operazioni e servendosi di alcool al 90 %, si trova negli ultimi liquidi madri una sostanza di intenso sapore dolce. Evaporata la soluzione nell' essiccatore tale sostanza rimane in forma di croste giallastre e distintamente cristalline, molto solubili nell' acqua. È sostanza di funzione acida ed il composto ammonico, ch' è di sapore ancora più dolce di quello originale, servì per la preparazione del sal argentico, per mezzo della doppia decomposizione col nitrato argentico. Cotesto sale è incoloro, cristallino, poco solubile nell'acqua, ma parimente di sapore dolce. La piccola quantità di sostanza non permise di chiarire perfettamente la natura di questo corpo.

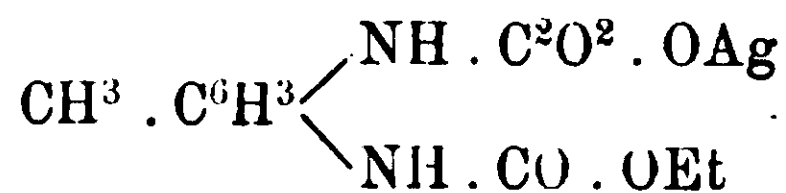
In due sali argentici differenti fu trovato su 100 parti:

C.	H.	Ag.
36,20	3,90	29,50 %
35,25	3,53	31,10 „

ed in altri sali argentici:

31,5 e 34,4 % Ag.

È molto probabile che il sale puro abbia la composizione:

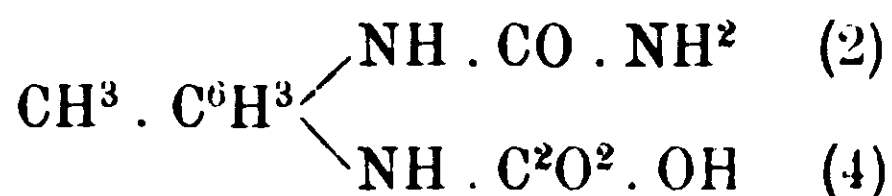
$$CH^3\,.\,C^6H^3\begin{cases} NH\,.\,C^2O^2\,.\,OAg \\ NH\,.\,CO\,.\,OEt \end{cases}$$

corrispondente all' acido uretanotolilossamico ora descritto. Del resto i valori analitici calcolati per questo sale cioè :

38,6 % C — 3,5 % H — 29 % Ag

differiscono troppo dai valori trovati , perchè si possa tirare una legittima conclusione. Intanto si vede bene che l'acido è monobasico. In favore della formola proposta parla ancora la stabilità del gruppo uretanico verificatosi in molti altri composti di simil genere e poi il fatto (vedi quindi acido toluilendiossamico) che un gruppo ossalico , introdotto nella NH^2 *orto* trasforma in un acido di sapore dolce intenso anche l'acido amidotolilossamico insolubile e senza sapore.

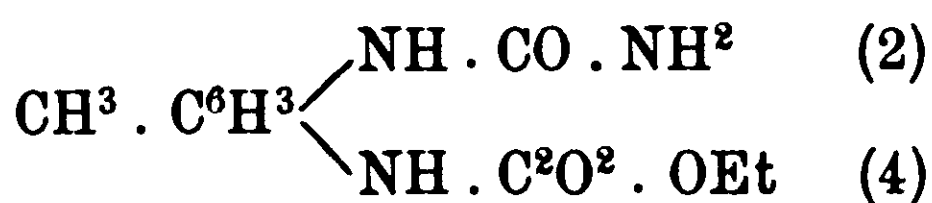
Acido uramidotolilossamico.

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . OH & (4) \end{cases}$$

2 4

L' etere etilico dell' acido uretanotolilossamico (Ur, OX) è rappresentato dall' uretanotolilossametane fusibile a 131⁰ e la sua amide dall'uretantolilossamide fusibile a 209⁰. È già stato esposto più sopra che in questi composti il gruppo uretanico non viene facilmente attaccato dall' ammoniaca e perciò non lo si può in questo modo trasformare in gruppo uramidico (— NH . CO . NH^2). Questi derivati uramidici possono del resto essere ottenuti facilmente, facendo agire il cianato potassico sui composti amidotolilici in condizioni convenienti.

Quando si sospende dell'acido amidotolilossamico finemente polverizzato nell'acqua ghiaccia e si aggiunge una quantità equimolecolare di cianato potassico, si ottiene una soluzione limpida, dalla quale l'acido acetico non separa più niente. Soltanto coll'aggiunta di acido cloridrico si precipita l'acido uramidico in forma di polvere rossastra, la quale, cristallizzata dall'alcool bollente, si ricava incolora e col punto di fusione 203⁰. L' acido non è solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente negli alcali allungati e decompone a caldo anche i loro carbonati.

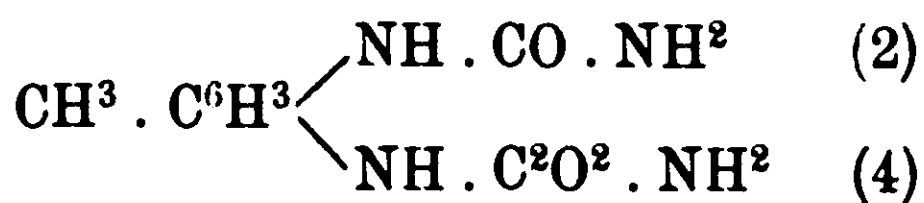
Uramidotolilossametane

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . OEt & (4) \end{cases}$$

L'amidotolilossametane viene trasformato in solfato con la quantità calcolata di acido al 10 per cento. Il solfato si scioglie nell'acqua tiepida e cristallizza dalla soluzione in isquame risplendenti. Aggiungendo la soluzione acquosa della quantità calcolata di cianato potassico alla soluzione del solfato, tutto si scioglie', ma anche quasi subito cristallizza il nuovo composto, mescolato con poco solfato potassico. Quest'ultimo si elimina lavando coll' acqua e con lavaggi alcoolici si leva una traccia di amidotolilossametane non trasformato. Il composto si presenta in cristallini incolori, fusibili a 218^0, assai poco solubili nell' acqua e nell'alcool, anche bollenti.

Gr. 0,241 diedero 0,4828 CO^2 = 0,1316 C.
0,1278 H^2O = 0,0142 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	54,65	54,33
Idrogeno	5,89	5,66

Uramidotolilossamide

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . NH^2 & (4) \end{cases}$$

Questo composto si forma quando quello precedente si tratta coll'ammoniaca alcoolica a 80-100^0 in tubo chiuso. Ma in seguito all' insolubilità la trasformazione è incompleta e la purificazione è difficile. Conviene assai più, trasformare per mezzo del cianato potassico il solfato di amidotolilossamide. Si procede come nella preparazione del composto precedente. Il nuovo composto si separa subito cristallino ed è puro dopo lavato coli' acqua tiepida.

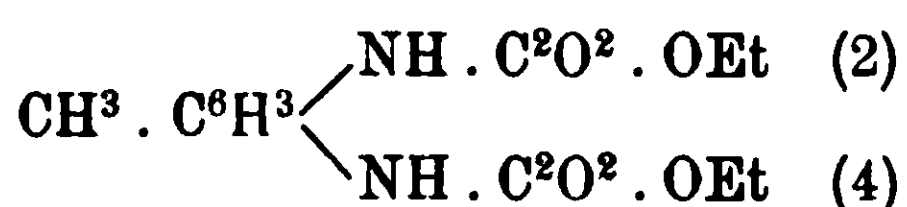
Gr. 0,2215 diedero 0,4145 CO^2 = 0,1130 C.
0,1040 H^2O = 0,0115 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	51,04	50,84
Idrogeno	5,20	5,08

fonde a 239^0 ed è appena solubile nell'alcool bollente.

VII. Toluilendiossametane e derivati

Toluilendiossametane

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . OEt & (2) \\ NH . C^2O^2 . OEt & (4) \end{cases}$$

Facendo bollire a ricadere coll'etere ossalico una soluzione dell'amidotolilossametane nell' alcool assoluto, si riesce ad introdurvi un gruppo etossalico anche nella seconda amide In cotesto modo si forma il composto come prodotto secondario nella stessa preparazione dell'amidotolilossametane e si trova negli ultimi liquidi madri insieme alla toluilendiamina non attaccata. Evaporati tali liquidi a bagno maria e precipitati coli' acqua essi danno una massa resinosa colorata, dalla quale si può estrarre la toluilendiamina e l'amidotolilossametane aderente, rimuovendo spesse volte con acido cloridrico allungato. Rimuovendo quindi per parecchi giorni con acqua, giornalmente rinnovata, la massa si fa dura e consiste poi quasi esclusivamente in toluilendiossametane greggio. Esso è troppo solubile nell' alcool, perchè si possa con vantaggio purificarlo da questo. Il mezzo più conveniente di purificazione consiste nella spesse volte ripetuta estrazione coll'etere. La sostanza è vero , anche in questo è poco solubile ed a caldo non molto più che a freddo , ma aggiungendo anche pochissimo alcool allo scopo di aumentare la solubilità , non si ricava più il composto incoloro. Mescolando il composto greggio con molta rena, si può anche spossare la massa coli' etere in un apparato ad estrazione continua. La soluzione eterea abbandona il composto in croste leggermente giallastre composte di piccoli aghetti, fusibili a 130^0.

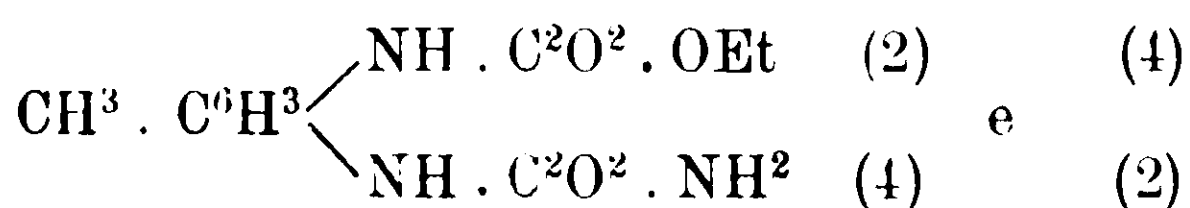
Lo stesso composto si forma in piccola quantità nella fusione deil'amidotolilossametane coll'ossamato etilico verso 160^0 e si trova anche in questo caso negli ultimi liquidi madri (v. più sotto).

Gr. 0,2482 diedero 0,5125 CO^2 = 0,1397 C.
0,1335 H^2O = 0,0148 H

	trovato	calcolato
Carbonio	56,3	55,9
Idrogeno	5,9	5,6

Per mezzo del basso punto di fusione, della forte solubilità nell'alcool e del portamento coll'ammoniaca, questo composto si riconosce e si ritrova facilmente. Per altro la sua soluzione alcoolica è fluorescente. Non è solubile nell'acqua calda.

Ossametanotolilossamide

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . OEt & (2) \quad e \quad (4) \\ NH . C^2O^2 . NH^2 & (4) \qquad (2) \end{cases}$$

Anche l' amidotolilossamide bollito in soluzione alcoolica coll' etere ossalico permette l' introduzione di un gruppo etossalico. Il composto cristallizza dopo distillato il solvente. Cristallizzato dall'alcool allungato, esso si depone in aghetti incolori aggruppati a fascio, fusibili con decomposizione verso 210°.

Lo stesso composto prende nascimento se la soluzione alcoolica dell'amidotolilossamide bolle per più lungo tempo a ricadere con ossamato etilico. In questo caso esso è accompagnato da altri corpi , che rendono la purificazione abbastanza difficile. Sempre però aderisce tenacemente un poco di acido ossametanotolilossamico (1, 4) il quale, rinchiudendo meno carbonio e meno idrogeno (calcolato 49,9 C e 4,15 H) non è senza influenza sui resultati delle analisi :

Gr. 0,2263 diedero 0,4376 CO^2 = 0,1194 C.
0,1020 H^2O = 0,0113 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	52,7	53,2
Idrogeno	5,0	5,1

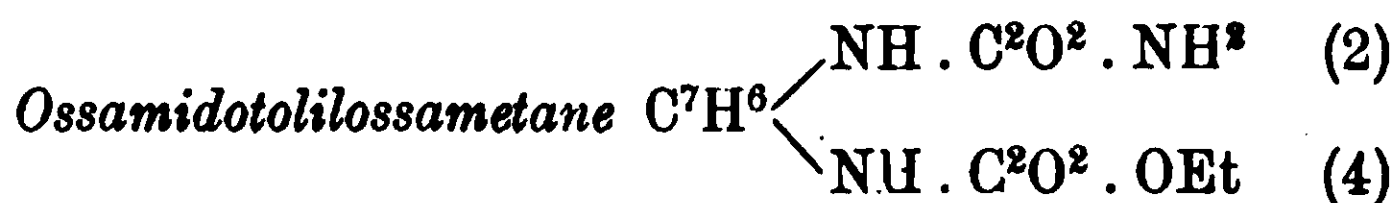
Cade quì acconcia l'osservazione che l'acido amidotolilossamico libero non cede all'azione dell'etere ossalico, neanche se si esegui-

sce la reazione senza la presenza di un solvente od a pressione a 120°. La ragione starà in parte neil' insolubilità dell' acido, ma in parte certamente anche in ciò che l'acido funziona da composto salino e che l' etere ossalico non agisce con intensità tale da sottrarre il gruppo amidico alla sfera d'azione del carbossile.

Più in alto è stato esposto che toluilendiamina ed ossamato etilico $C^2O^2\langle{}^{NH^2}_{OEt}$ agiscono fra di loro in modo essenzialmente diverso, a seconda che essi si fanno agire od in soluzione alcoolica allungata, o per fusione. In quest'ultimo caso si elimina alcool ed il gruppo (— $C^2O^2 . NH^2$) s'innesta nell'amido. In un modo analogo si comporta l'amidotolilossametane.

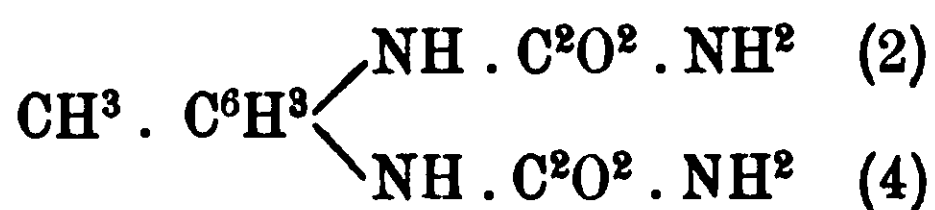
Gr. 4 di quest' ultimo scaldati con gr. 2,25 di ossamato etilico per tre ore a bagno d' olio sin verso 130-135° e poi trattati con alcool, cedettero a questo le sostanze ancora quasi completamente inalterate. L'azione comincia soltanto al di là di 150°. Scaldando durante tre ore a 160-170°, non si sviluppa che poca ammoniaca e la massa fusa, raffreddandosi, si rappiglia lentamente in massa cristallina leggermente colorata. Essa non è troppo solubile nell'alcool bollente e più volte cristallizzandola da questo, si riesce ad aghetti intrecciati incolori, che si decompongono senza vera fusione verso 200°.

Abbiamo qui un composto isomerico con quello precedentemente descritto, cioè il

$$\textit{Ossamidotolilossametane}\quad C^7H^6\begin{cases} NH . C^2O^2 . NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . OEt & (4) \end{cases}$$

Il composto sviluppa ammoniaca colla potassa allungata calda e fornisce toluilendiossamide coll'ammoniaca alcoolica. Queste reazioni stabiliscono abbastanza bene la costituzione del composto ed esso perciò non è stato analizzato.

Nella fusione anzidetta l'ossamato etilico agisce in piccola parte anche dal suo lato etossalico e fa nascere un poco di toluilendiossametane, che si trova nella ricristallizzazione negli ultimi liquidi madri.

Toluilendiossamide

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . NH^2 & (2) \\ NH . C^2O^2 . NH^2 & (4) \end{cases}$$

I tre composti ora descritti hanno di comune il loro portamento coll' ammoniaca alcoolica, che li trasforma già a freddo in nna massa di cristallini quasi incolori di toluilendiossamide. Nel tempo stesso si forma sempre una certa quantità di una sostanza di intenso sapore dolce, che aderisce tenacemente alla diamide. Il migliore materiale per la preparazione di questo composto è la parte più solubile nell'alcool dei residui della preparazione dell'amidotolilossametane, la quale, dopo estratta coll'acido cloridrico, consiste per la maggior parte di diamide. Il prodotto greggio dell' azione dell' ammoniaca viene liberato della sostanza dolce per mezzo di acqua e quindi si fa spesse volte cristallizzare dall'alcool bollente, separando sempre dai primi depositi colorati e da una sostanza verde che difficilmente si elimina. La sostanza pura si presenta in forma di una polvere bianca, appena cristallina, insolubile noli' acqua e nell' acido cloridrico, non troppo solubile nell' alcool bollente. Si decompone senza fusione sopra 220°. Il composto lavato coll' acido cloridrico allungato e poi coli' acqua è senza sapore. Quando si continua a lavare coll'acqua sino a levare completamente l'acido, la sostanza gonfia e si fa gelatinosa, in modo che l'acqua non passa più. Aggiungendo poi una traccia di acido cloridrico o di un sale alcalino, la gelatina diviene di bel nuovo polverulenta. Il composto perciò si comporta da colloide.

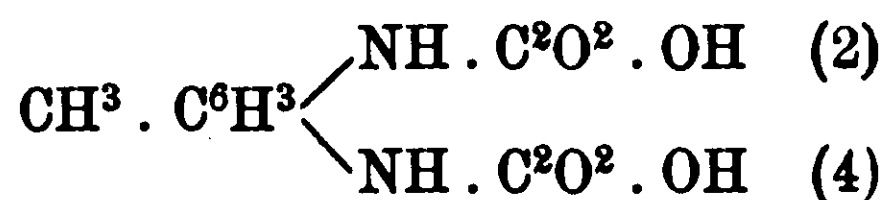
Gr. 0,240 diedero 0,443 CO^2 = 0,1208 C.
0,110 H^2O = 0,0122 H.

	trovato	calcolato
Carbonio	50,3	50,0
Idrogeno	5,1	4,5

La toluilendiossamide, per poco tempo scaldata coli' anilina, vi si scioglie, sviluppa ammoniaca e vapori d'alcool, e quindi cristallizza una sostanza, che dà anilina colla potassa concentrata e

bollente. Essa si può avere dall'alcool bollente in piccoli cristalli incolori, che sono probabilmente la dianilide corrispondente. Nella cristallizzazione dall' alcool rimane un poco di ossanilide e questa si forma in quantità maggiore, quando la toluilendiossamide si fa bollire per più lungo tempo coll'anilina.

Acido toluilendiossamico

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2O^2 . OH & (2) \\ NH . C^2O^2 . OH & (4) \end{cases}$$

La sopramenzionata sostanza di sapore intensamente dolce, che nasce, accanto alla toluilendiossamide, nell'azione dell' ammoniaca alcoolica sulla toluilendiossametane, si trova in parte negli ultimi liquidi madri, in parte aderisce alla toluilendiossamide e viene da essi estratta per mezzo dell' acqua in cui essa è molto solubile. Evaporata la soluzione nell' essiccatore sopra acido solforico, rimangono delle croste cristalline giallastre, che si sciolgono di nuovo completamente nell'acqua aggiunta di poca ammoniaca. La soluzione acquosa all' un per cento ha un sapore assai più dolce di una soluzione di zucchero di eguale tenore. Nella decomposizione colla potassa calda, si sviluppa ammoniaca, la soluzione rinchiude ossalato potassico ed un poco di amidotolilossamato potassico e sul liquido galleggia una sostanza resinosa solubile in gran parte nell' acido cloridrico e consistente di toluilendiamina impura. Il sale ammonico neutro perde una parte della sua ammoniaca durante l'evaporazione e perciò il composto non diede nell' analisi dei valori concordanti. Perciò si fece servire il sale ammonico per prepararne i sali di argento, di bario e di piombo per mezzo di doppia decomposizione. Questi tre sali sono composti cristallini, incolori e un poco solubili nell' acqua. Nel lavaggio coll' acqua calda si forma facilmente un poco di ossalato; anche nell' essiccamento il riscaldamento deve essere evitato. Dal sale argentico si riduce facilmente un poco di argento, che poi lo colora in bigio.

Le analisi seguenti si riferiscono a tre preparazioni diverse, in cui il metallo fu dosato bruciando il composto con precauzione nel crogiuolo.

Toluilendiossamato argentico :

Gr. 0,2975 diedero 0,1365 Ag = 45,88 %.
Gr. 0,1218 „ 0,0528 Ag = 43,35 %.
Gr. 0,1865 „ 0,0865 Ag = 46,37 %.

Media 45,20 %.

$C^7H^6(NH . C^2O^3 . Ag)^2$ richiede 45,00 %.

Toluilendiossamato piombico (rinchiudente forse un poco di ossalato piombico).

Gr. 0,315 diedero 0,152 PbO = 0,141 Pb = 44,7 %.

$C^7H^6(NH . C^2O^3)^2Pb$ richiede 43,95 %.

Toluilendiossamato baritico (disseccato all' aria).

Gr. 0,2950 diedero 0,1570 $BaSO^4$ = 0,0923 Ba = 31,3 %.
Gr. 0,1910 „ 0,1020 „ = 0,0599 „ = 31,4 %.
Gr. 0,1880 „ 0,1020 „ = 0,0599 „ = 31,9 %.

Media 31,5 %.

$C^7H^6(NH . C^2O^3)^2Ba'' + 2H^2O$ richiede 31,35%.

In parecchie altre porzioni di questi sali baritici fu ancora trovato tra il 30,55 ed il 32,1 % di bario.

Il sale baritico disseccato all'aria, lasciato più giorni nel vuoto sopra acido solforico e poi esposto nella stufa a circa 90°, perde ancora all'incirca l'8 per cento in peso (per $2H^2O$ si calcola 8,24 %) e dà quindi i seguenti valori analitici :

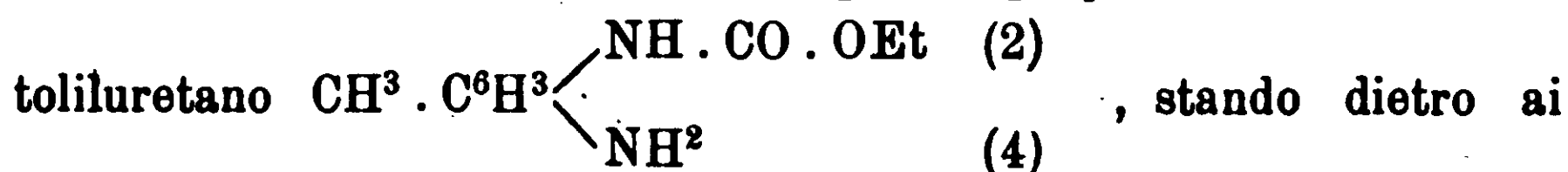
Gr. 0,1095 diedero 0,064 $BaSO^4$ = 0.0376 Ba = 34,36 %.

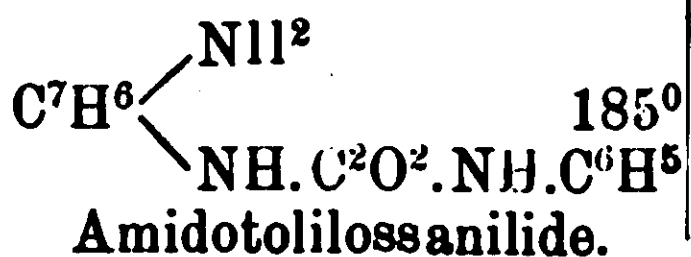
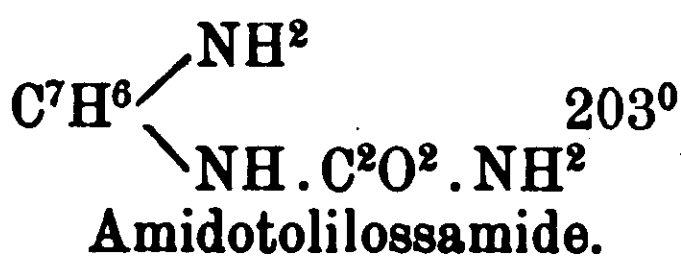
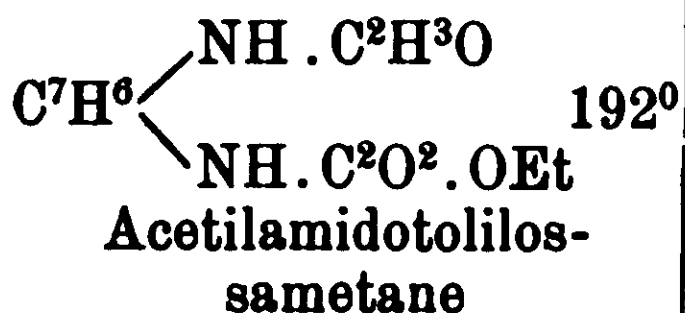
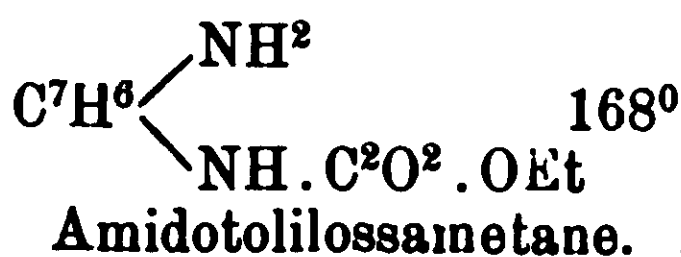
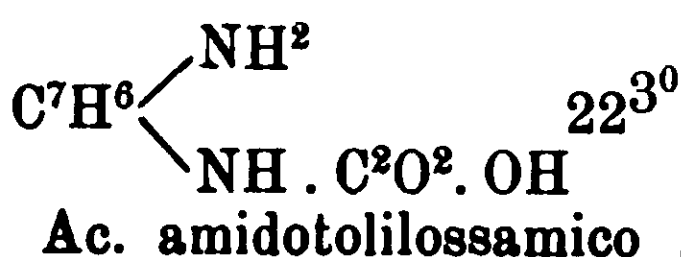
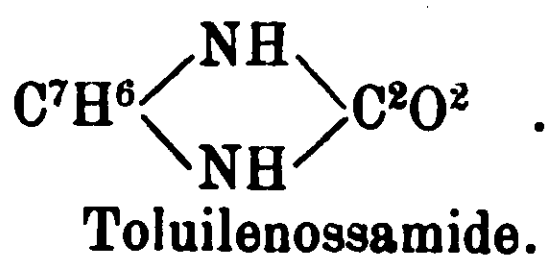
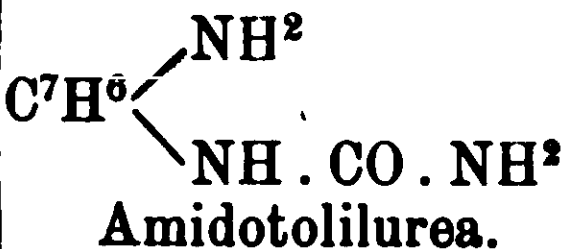
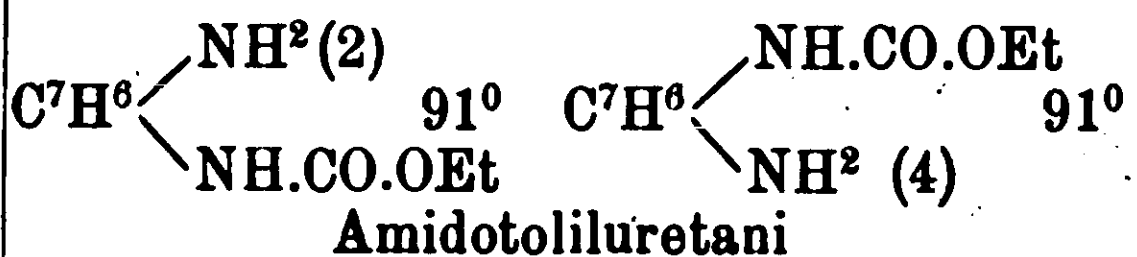
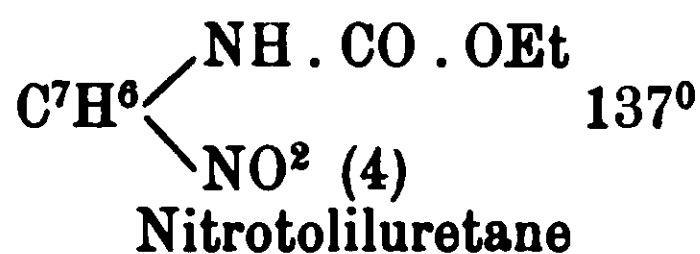
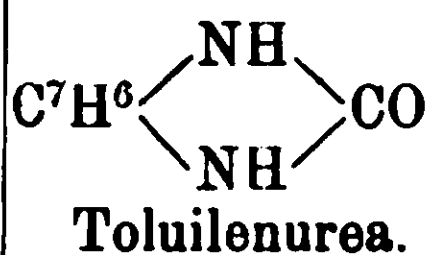
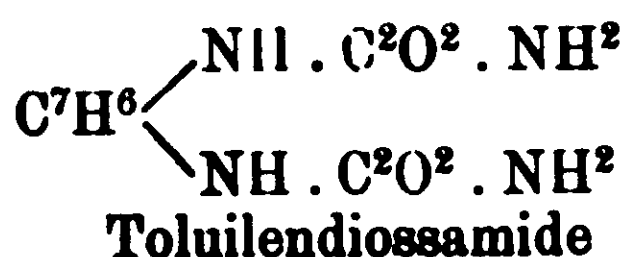
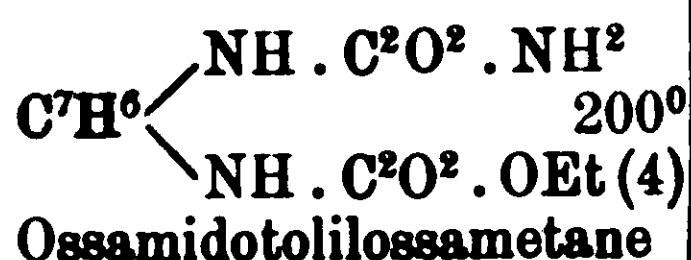
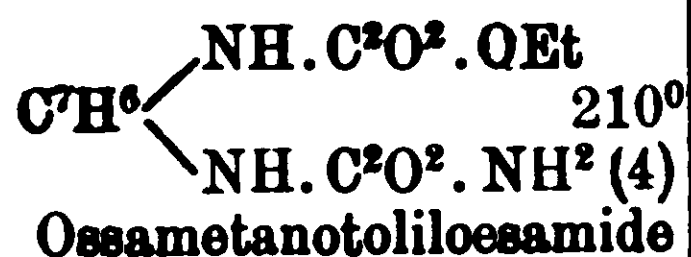
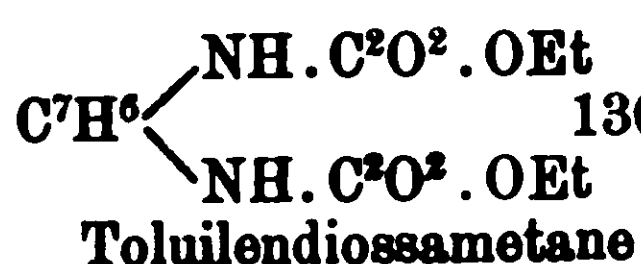
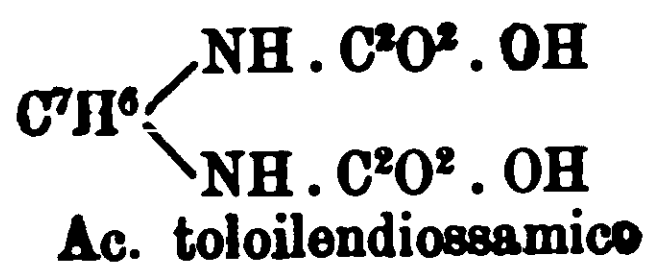
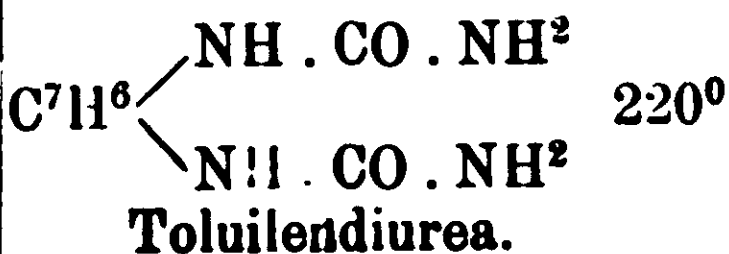
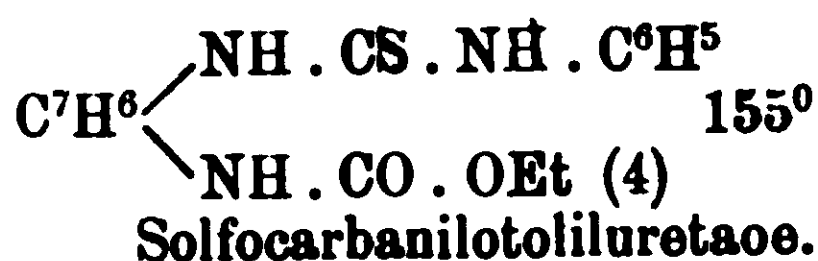
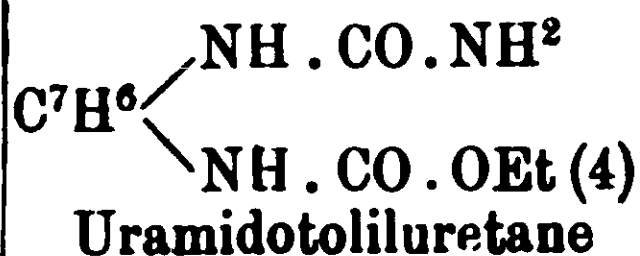
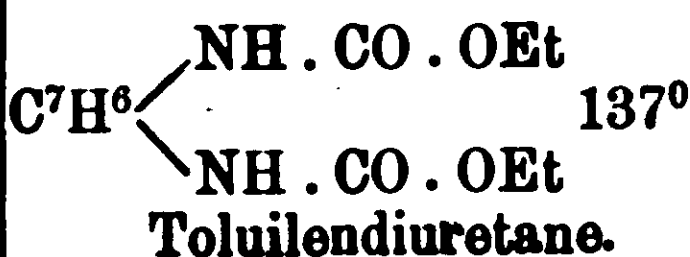
$C^7H^6(NH . C^2O^3)^2Ba''$ richiede Ba = 34,16 %.

I prodotti di decomposizione del sale ammonico trattato colla potassa calda e l'analisi dei sali sembrano con grandissima probabilità stabilire la composizione e la bibasicità dell' acido ed escludono in ogni caso un acido amidato monobasico $C^7H^6\left<\begin{matrix}NH . C^2O^2 . NH^2\\NH . C^2O^2 . OH\end{matrix}\right.$ che avrebbe potuto prendere nascimento nelle date condizioni.

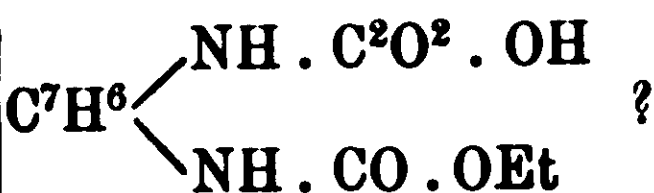
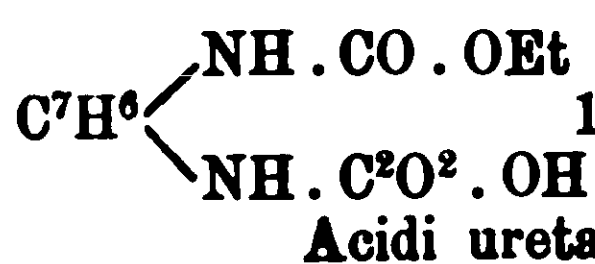
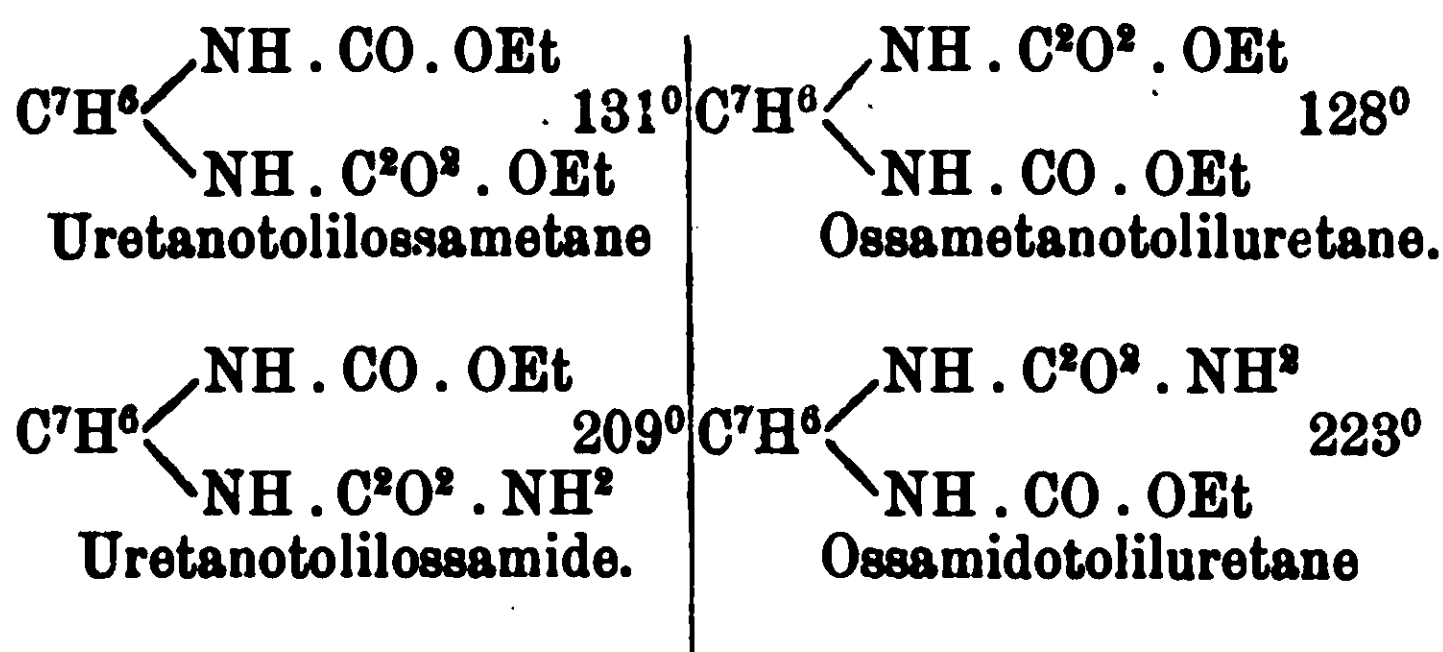
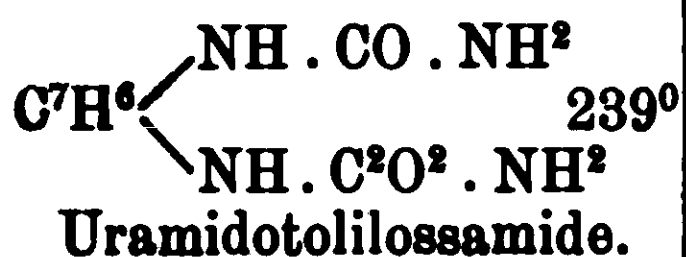
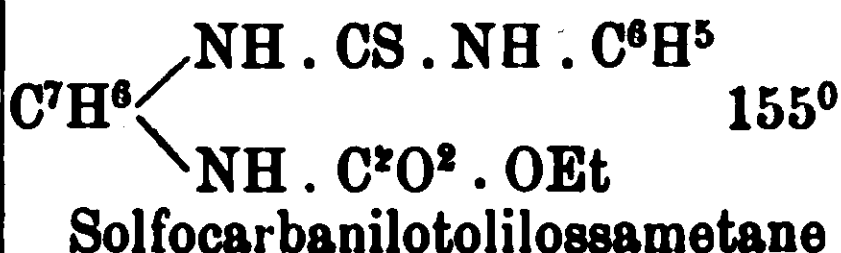
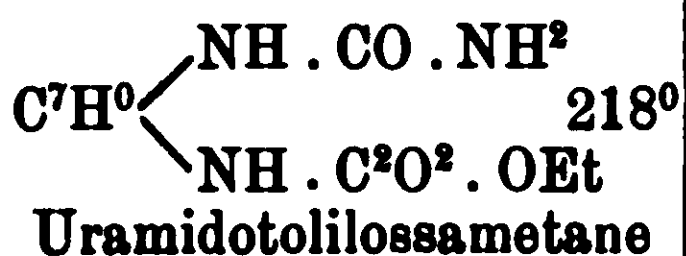
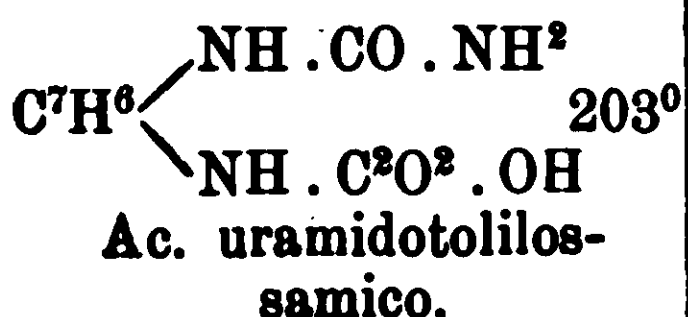
Invano si tentò di preparare l' acido libero, decomponendo coll' idrogeno solforato i sali di argento e di piombo , o trattando colla quantità calcolata di acido solforico titolato il sale baritico. Le soluzioni resultanti si decomposero già durante l' evaporazione nel vuoto, deponendo materie resinose accanto ad ossalati. Rimasero pure senza resultati i tentativi di preparare l'acido toluilen-

diossamico partendo dall' acido amidotolilossamico e direttamente dalla toluilendiamina.

Nella continuazione di questo lavoro, si tratterà in primo luogo di trovare un metodo vantaggioso per la preparazione dell'amido-toliluretano $CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO . OEt & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$, stando dietro ai cenni più in alto a questo riguardo esposti, di adoperare, se possibile, tale metodo per preparare l'analogo amidotolilossametane e di studiare i loro derivati, allo scopo di riempire le lacune che si trovano ancora nel presente lavoro.

Terminiamo con un quadro sistematico dei composti trattati in questa memoria :

A. *Composti monossalici e monocarbonici.*

B. *Composti diossalici e dicarbonici.*

C. *Composti misti uretanossalici.*

$CH^3 : Ur : Ox = 1 : 2 : 4.$	$CH^3 : Ox : Ur = 1 : 2 : 4.$
$C^7H^6 \langle {NH . CO . OEt \atop NH . C^2O^2 . OH}$ 169°	$C^7H^6 \langle {NH . C^2O^2 . OH \atop NH . CO . OEt}$?

Acidi uretanotolilossamici.

D. *Composti misti uramidossalici.*

Nel corso di questo lavoro qualche notizia preventiva intorno ad alcune osservazioni comunicate nella presente memoria è stata data nei Berichte della società chimica tedesca Vol. 23 (1890), p. 1817 e Voi. 24 (1891), p. 687, 870 e 1315.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Intorno alla costituzione della Frassina e Frassetina;

nota di G. KOERNER e P. BIGINELLI.

(*Giunta il 3 ottobre 1891*).

Ben poco si conosce finora intorno alla *Frassina*, quell' interessante glicoside scoperto nel 1857 da Salm-Horstmar nella corteccia del *Fraxinus Excelsior*, e trovato in seguito da Stokes in quella dell' *Aesculus Pavia* e *Hippocastanum*, come pure nella corteccia di alcuni generi affini.

La fluorescenza di cui è dotata, e che si manifesta nelle stesse condizioni in cui si dimostra fluorescente l' esculina, che, com' è noto, accompagna la frassina in alcune delle piante suddette, parla in favore di un'analogia fra le due sostanze. Questa supposizione trova appoggio nei pochi dati che si hanno intorno al comportamento generale della sostanza, il quale indica con molta probabilità la presenza di ossidrili fenici.

In possesso di pochi grammi di frassina abbiamo istituito la seguente ricorda, onde stabilire se la frassetina sia realmente una cumarina, ed in ispecie se sia ossimetil-esculetina o dafnetina. come ci parve probabile.

Le proprietà della frassetina, purificata per ripetute cristallizzazioni dall' alcool, coincidono in tutto colle descrizioni che ne diedero i citati autori. Aggiungiamo il punto di fusione che fu trovato essere 227°.

Un'analisi fatta conferma la formola $C^{10}H^8O^5$:

Gr. 0,2038 di sostanza diedero gr. 0,4272 di CO^2 e gr. 0,0733 di H^2O; ossia

$$C\ \%\ 57,16$$
$$H\ \%\ 3,99$$

mentre per la sopra citata formola si calcola:

$$C\ \% = 57,69$$
$$H\ \% = 3,84$$

Questa formola differisce da quella dell'esculetina o della dafne-

tina per un atomo d' ossigeno e un gruppo metilico che contiene in più. Il metodo di Zeisel ci permise di fatto constatare nel prodotto la presenza di un gruppo (OCH^3) :
Gr. 0,6205 di sostanza diedero gr. 0,7048 di (AgJ) corrispondenti a

$$(OCH^3)\ \%_0 = 14,98$$

mentre per un gruppo ossimetile si calcola :

$$(OCH^3)\ \%_0 = 14,95$$

Come ossimetilesculetina il composto dovrebbe contenere *due* ossidrili fenici. La formazione dei composti potassici e sodici, che precipitano dietro aggiunta degli alcali alla soluzione alcoolica di frassetina e che si alterano colla massima facilità all' aria sono in armonia con tale supposizione, che trova altra conferma nella colorazione che la frassetina dà col cloruro ferrico.

Per determinare il numero di questi ossidrili l' abbiamo sottoposta alla metiiazione nel modo seguito da Tiemann e da Will per la dafnetina e l'esculetina.

Dimetilfrassetina. — Aggiungendo a gr. 2 di frassetina la soluzione di gr. 1,1 di potassa in alcool metilico, e facendo bollire la miscela (che assume una colorazione rosso-mattone e separa un composto insolubile) con eccesso di ioduro di metile (gr. 3) per parecchie ore, il tutto si scioglie, e la reazione alcalina sparisce. La soluzione alcoolica , oltre a ioduro di potassio , contiene una sostanza nuova che si estrae con etere dopo eliminato l' alcool metilico per distillazione. Il residuo cristallino che si ottiene per evaporazione dell'etere si purifica facilmente facendolo cristallizzare più volte da alcool diluito. Risultano in tal modo piccole tavole rombe, giallognolo, trasparenti e splendentissime; fondono a 103-104^0 e sono assai solubili in alcool.

Il dott. Boeris ha avuto la compiacenza di misurare questi cristalli nel laboratorio del prof. Sansoni di Pavia e ci ha comunicati i seguenti dati :

Dimetilfrassetina sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,7045 : 1 : 0,4096$$

forme osservate

(100) (010) (001) (111) (230)

Stante la piccola quantità del composto di cui potevamo disporre non ne abbiamo fatto l' analisi elementare, ma siamo passati senz'altro a determinare il numero dei gruppi ossimetilici che contiene:

Gr. 0,4209 di sostanza diedero gr. 1,2695 di AgJ corrispondenti a

$$(OCH^3)\ \%_0 = 39,78$$

Ora nella dimetilfrassetina secondo la formola da noi ammessa devono trovarsi tre gruppi ossimetilici che corrispondo a

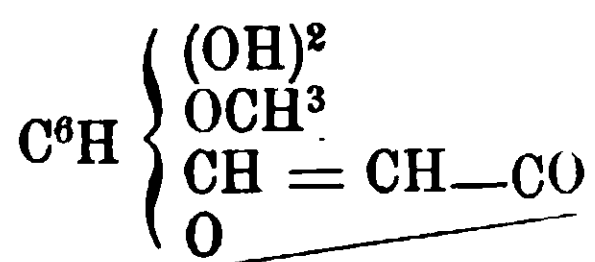
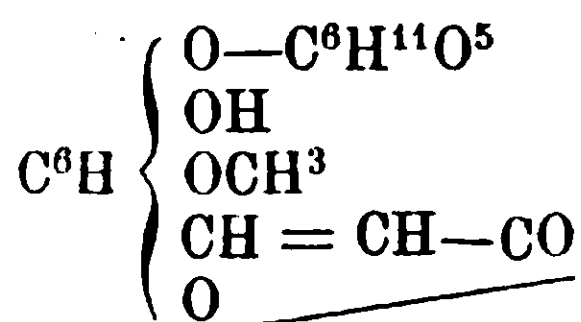
$$(OCH^3)\ \%_0 = 39,40$$

Scaldando questo nuovo prodotto con potassa e ioduro metilico in tubo chiuso a 100^0 circa, risulta un etere composto che evidentemente non è altro che il tetrametossilcinnamato metilico. Infatti per saponificazione eseguita in tubo chiuso a 100^0 si ottiene un acido solubilissimo in alcool, etere e benzina, quasi insolubile in acqua fredda e poco solubile in quella calda; acido che scompone i carbonati e forma un sale di bario assai solubile in acqua.

La quantità esigua di sostanza non ci permise di studiare ulteriormente quest'acido, pur tuttavia i fatti esposti confermano pienamente la supposta analogia tra esculetina e frassetina e conducono con molta probabilità alle seguenti formolo:

$$C^6H \begin{cases} (OH)^2 \\ OCH^3 \\ CH = CH-CO \\ O\text{———————} \end{cases}$$

Frassetina

$$C^6H \begin{cases} O-C^6H^{11}O^5 \\ OH \\ OCH^3 \\ CH = CH-CO \\ O\text{———————} \end{cases}$$

Frassina

Ci proponiamo di prepararci possibilmente nuovo materiale; frattanto tenteremo di giungere alla frassetina e a derivati affini per sintesi.

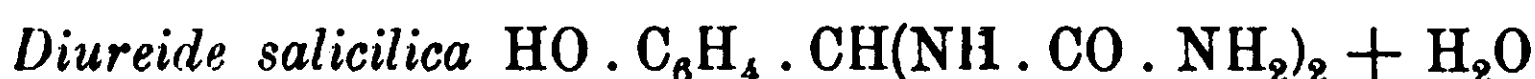
Milano. Laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agr.

Intorno ad uramidi aldeidiche dell' etere acetilacetico; nota II di P. BIGINELLI.

(*Giunta il 4 ottobre 1891*).

Una prima nota (1) si riferiva alla benzuramide dell'etere acetilacetico; in questa seconda nota intendo dimostrare la generalità della reazione esposta.

Già molti anni addietro Ugo Schiff (2) ha mostrato che urea e aldeide salicica si uniscono direttamente per formare la

Diureide salicilica $HO.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O$

Il composto è meno stabile della diureide benzoica, ma esso diviene più resistente e più reazionabile quando si elimina la molecola d' acqua prima nel vuoto e poi disseccando fra 90-100°. Scaldato a ricadere in tale stato anidro con alquanto più di due molecole di etere acetilacetico ed un poco di alcool assoluto, la diureide si scinde in urea che unendosi all' etere forma il β-uramido-crotonato etilico di Behrend, mentre che i resti rimangono uniti fra di loro nella proporzione :

$$\underset{\text{urea}}{CO(NH_2)_2} + \underset{\text{ald. salicilica}}{C_7H_5(OH)O} + \underset{\text{etere acetacet.}}{C_6H_{10}O_3} - 2H_2O$$

Difatt si può ottenere lo stesso composto scaldando direttamente a ricadere per qualche tempo la soluzione alcoolica dei tre costituenti.

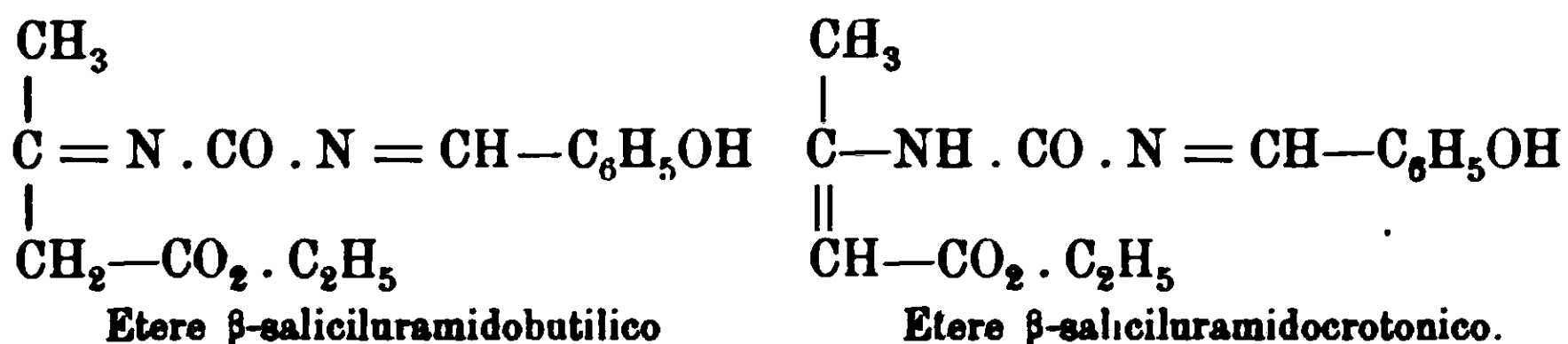
Nell'uno e nell' altro caso la massa si rappiglia, per raffreddamento, in cristalli. Purificati dall'alcool bollente si hanno in parte degli aghi che fondono a 199 200°, in parte cristalli prismatici misurabili che fondono soltanto a 203-204°. Le due forme mostrano

(1) Gazzetta chimica italiana t. XXI, 1891.

(2) Sopra le uree condensate — Nuovo cimento t. XXVII, 37, 1867. Liebig Ann. **151**, 186 (1869).

la stessa composizione, e non sarebbe improbabile che stessero a rappresentare i due isomerici :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N . CO . N = CH-C_6H_5OH \\ | \\ CH_2-CO_2 . C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-NH . CO . N = CH-C_6H_5OH \\ \| \\ CH-CO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

Etere β-saliciluramidobutilico   Etere β-saliciluramidocrotonico.

Dalla soluzione alcoolica preparata a caldo, cristallizzano ordinariamente gli aghi fusibili a 199-200°, anche quando la soluzione si prepara coi cristalli prismatici. Ma quando la cristallizzazione in aghi si lascia per qualche giorno sotto il liquido, essi si trasformano allora intieramente in cristalli prismatici, che rappresentano in tal caso la forma più stabile.

Il composto non è solubile nell'acqua e si decompone lentamente nell'ebollizione con essa.

Per mezzo della sua parte fenolica il composto si scioglie negli alcali caustici allungati e freddi, ma dopo poco la soluzione ingiallisce in seguito ad un inizio di decomposizione. Questa decomposizione si fa più facilmente col composto fusibile a 199-200°.

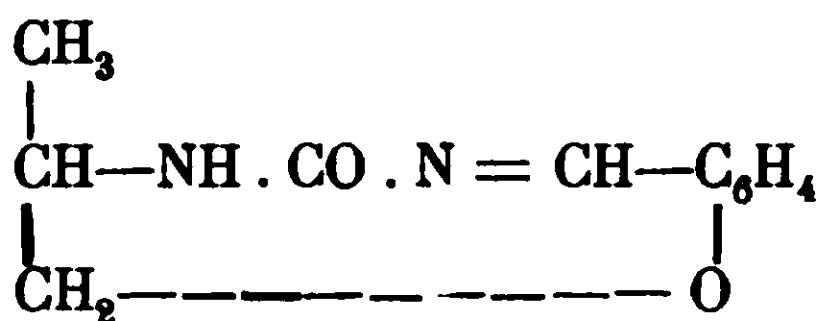
Sovrasaturando con anidride carbonica la soluzione alcoolica, preparata di recente di quest'ultima modificazione, cristallizza invece la modificazione prismatica fusibile a 203-204°.

Quando nelle stesse condizioni si satura coli' anidride carbonica sino a che il composto incominci a precipitare, e se allora in una volta si aggiunge un eccesso di acido cloridrico, si separa invece una polvere cristallina bianca, che si depone dall' alcool bollente in aghi. Questi aghi non fondono più nemmeno a 250°, e si decompongono sempre senza fusione fra 260-270°. Non si sciolgono più negli alcali caustici allungati, ed anche all'azione decomponente degli acidi minerali allungati e caldi, essi resistono molto più del composto originale.

I risultati analitici corrispondono per questo composto alla formola :

$$C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_{14}H_{16}N_2O_4 + H_2O - (CO_2 + C_2H_5OH)$$

e la costituzione più probabile sarebbe:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH—NH . CO . N = CH—C_6H_4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2———————————O \end{array}$$

o forse anche la formola raddoppiata.

Trattandosi in questo caso di una reazione coll' ossidrile fenico, egli è evidente che un composto simile non si forma coll' ureide benzoica, come del resto composti analoghi non si sono potuti ottenere con altre aldeidi fin' ora esaminate. Questo composto si presta a varie reazioni sulle quali ritornerò più tardi con una comunicazione più particolareggiata.

Derivati del cuminolo.

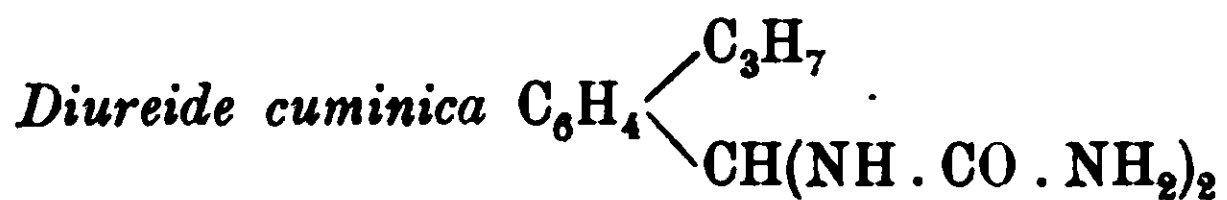
All' esistenza di un ureide cuminica è già stato accennato da Ugo Schiff (l. c., pag. 204) senza che egli ne abbia comunicato qualcosa di particolare.

Ad una soluzione acquosa abbastanza concentrata di urea si aggiunge tant' alcool che vi si sciolga il cuminolo senza però che urea si deponga, si abbandona per due giorni a se stessa agitando ripetutamente.

Si separa così una sostanza bianca che va gradatamente aumentando sino a che tutta la soluzione si rapprende in una poltiglia incolora.

Raccolta la massa, lavata coll' acqua e, dopo disseccamento, anche coli' etere, rimane una polvere cristallina bianca insolubile nell'acqua e assai poco solubile nell'alcool bollente.

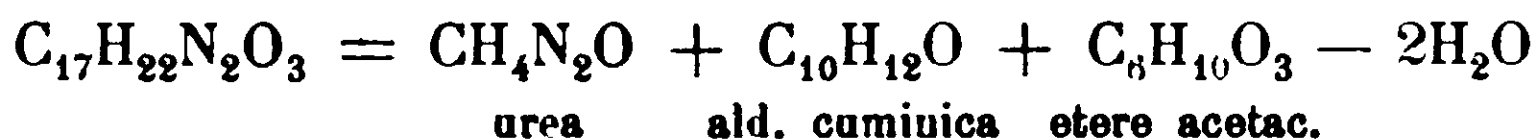
La sua analisi corrisponde alla composizione della

Diureide cuminica $C_6H_4\left<\begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH(NH . CO . NH_2)_2 \end{array}\right.$

Il composto fonde a 175-176^0, si decompone verso 200^0, e si comporta del resto come tutte le altre ureidi aldeidiche. L'azione dell'etere acetilacetico conduce pure a risultati del tutto analoghi.

Facendo bollire con quest'etere una soluzione nell'alcool assoluto,

e scaldando anche direttamente a ricadere la soluzione alcoolica dei tre componenti, si ha per raffreddamento una massa cristallina la quale si depone dall' alcool alquanto acquoso in fasci di aghi fini incolori.

La sua analisi corrisponde alla formola :

$$C_{17}H_{22}N_2O_3 = \underset{\text{urea}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{ald. cuminica}}{C_{10}H_{12}O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C_8H_{10}O_3} - 2H_2O$$

Anche questo composto cristallizza in due forme differenti. Gli aghi fini ora mentovati fondono a 161-162°, ma sotto il solvente alcoolico essi si trasformano nel corso di più giorni in ottaedri obbliqui, trasparenti e misurabili, che fondono soltanto a 164-165°. La trasformazione ha luogo anche colla fusione. Se in un tubicino alquanto più largo di quelli comuni per punti di fusione, si fonde e si rifonde il composto aghiforme , allora il punto di fusione va gradatamente aumentando, per rimanere costante solo a 164-165°.

Derivati dell' aldeide cinnamica.

Anche ad ureidi cinnamiche è stato soltanto accennato nell'antica memoria di Ugo Schiff.

Il loro esame più particolareggiato aveva un certo interesse, inquantochè composti amidati entrano facilmente nei doppi legami dei composti cinnamici.

A seconda delle diverse condizioni si formano dei composti differenti fra urea ed aldeide cinnamica.

Poteva in primo luogo confermare ciò che Schiff aveva già trovato per parecchie altre aldeidi, che si formano cioè delle ureidi più o meno condensate a seconda che la reazione ha luogo in soluzione alcoolica o in soluzione acquosa.

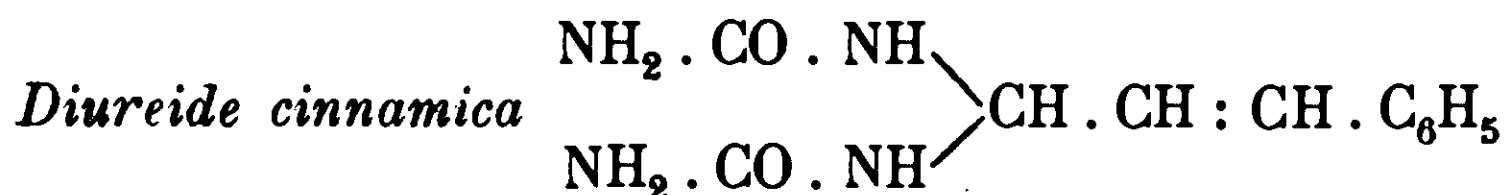
Agitando dell'aldeide cinnamica cou uu eccesso di una soluzione acquosa, abbastanza còncentrata di urea, i due componenti si disciolgono, ma ben tosto principia a deporsi una sostanza bianca di aspetto cristallino. Se dopo che una certa quantità di questo corpo si è deposta, la si separa filtrando, la formazione dell'ureide continua non pertanto nel filtrato, ma accanto al composto bianco, viene a deporsene un altro giallastro e di aspetto meno cristallino. Questi due composti possono essere separati meccanicamente;

lavati coll'acqua, coll'alcool e finalmente coll' etere essi si presentano allo stato puro.

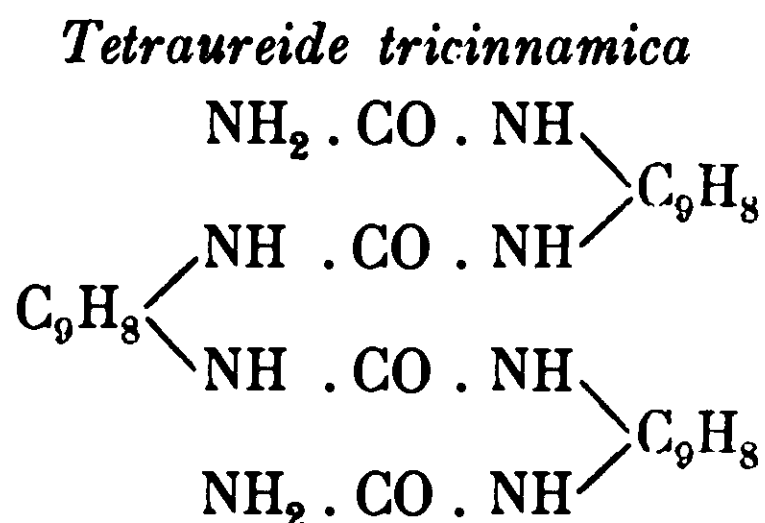
Il prodotto principale cristallino è bianco, fonde con decomposizione a 172°.

La sua analisi corrisponde esattamente alla formola della

Diureide cinnamica

$$\begin{array}{l} NH_2 . CO . NH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad > CH . CH : CH . C_6H_5 \\ NH_2 . CO . NH \diagup \end{array}$$

Il secondo composto si ottiene più facilmente allo stato puro e quasi incoloro se urea e aldeide cinnamica si scaldano leggermente in soluzione *alcoolica*. Si depone in tal caso una polvere fina che fonde con decomposizione a 182-184° e la cui analisi corrisponde alla

Tetraureide tricinnamica

$$\begin{array}{l} \qquad\quad NH_2 . CO . NH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > C_9H_8 \\ \qquad\quad \diagup NH . CO . NH \diagup \\ C_9H_8 < \\ \qquad\quad \diagdown NH . CO . NH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > C_9H_8 \\ \qquad\quad NH_2 . CO . NH \diagup \end{array}$$

Il composto può essere considerato come risultante da due molecole di diureide cinnamica concatenate per mezzo di un terzo residuo cinnamico sotto l'azione disidratante dell'alcool medesimo.

I due composti si decompongono lentamente nell'ebollizione coll'acqua o coll' alcool, più rapidamente cogli acidi minerali allungati e caldi. Si ha una decomposizione rapida se, posti in sospensione nell' acqua fredda, vi si fa arrivare una corrente di gas nitroso. Si comportano del resto come le altre uree condensate con questa sola differenza che in sospensione nell' etere assorbono del bromo, ciò che prova nel tempo stesso che i doppi legami dei residui cinnamici non hanno preso parte alla reazione.

Una ureide cinnamica fusibile a 112° e differente dalle due ora descritte fu ancora ottenuta tenendo l' aldeide cinnamica più a lungo ed a temperatura media in contatto di un eccesso di soluzione acquosa allungata di urea. Se d'altra parte si fa digerire un eccesso di aldeide cinnamica con una soluzione acquosa concentrata

di urea per un' ora a 50-60°, si ottiene un altro composto che fonde a 115-116°. Questi due ultimi composti non ho fino ad ora dettagliatamente studiati.

Del resto tutti i composti in parola si comportano nello stesso modo quando si facciano bollire con un eccesso di etere acetilacetico ed un poco di alcool.

Si separa dell'urea la quale agisce per sè coll'etere acetilacetico sino a che è raggiunta la proporzione di molecole uguali tra urea, aldeide cinnamica ed etere acetilacetico i quali agiscono poi a seconda dell'equazione :

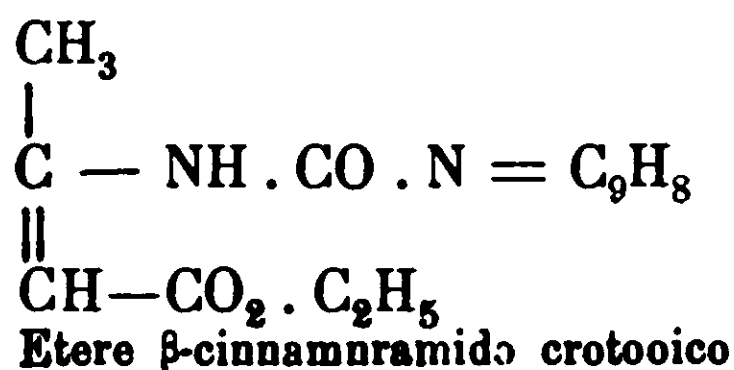
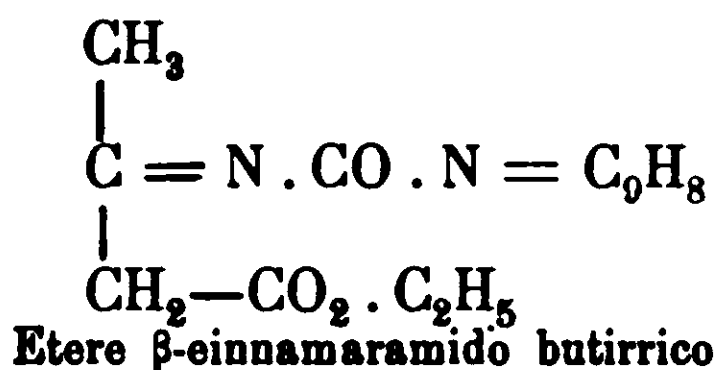
$$\underset{\text{urea}}{CON_2H_4} + \underset{\text{ald. cinnamica}}{C_9H_8O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C_6H_{10}O_3} - 2H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_3$$

Anche per questo composto si possono ammettere le due formolo :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N.CO.N = C_9H_8 \\ | \\ CH_2{-}CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

Etere β-cinnamaramido butirrico

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C - NH.CO.N = C_9H_8 \\ \| \\ CH{-}CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

Etere β-cinnamnramido crotooico

Cristallizza dall'alcool bollente in aghi che fondono a 243-244°. Lo stesso composto può essere ottenuto come negli altri casi facendo bolliro a ricadere la soluzione alcoolica dei tre costituenti.

La tetraureide tricinnamica è pochissimo solubile nell' alcool assoluto bollente, ma essa si scioglie abbastanza facilmente quando si aggiunga un leggero eccesso di aldeide cinnamica.

Facendo bollire questa soluzione a ricadere durante 4-5 ore, per raffreddamento si separa una parte della tetraureide tricinnamica inalterata; nell'alcool madre poi si trova una certa quantità di un altro composto abbastanza solubile nell'alcool e che cristallizza da questa soluzione in aghi incolori fusibili a 220°.

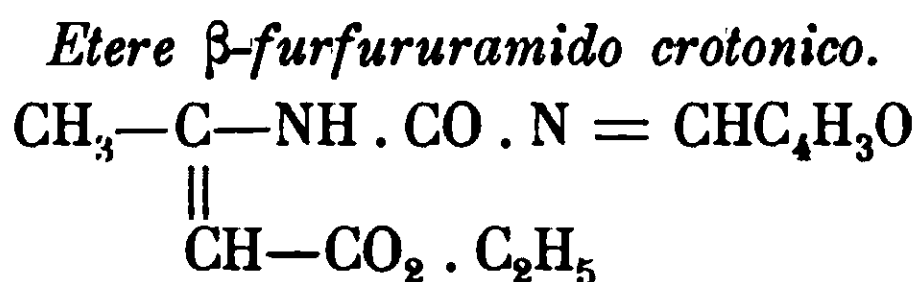
Essi vengono appena attaccati dagli alcali e dagli acidi allungati e caldi; resistono abbastanza bene all' acido nitroso. L' etere acetilacetico non vi agisce, ed in piccola quantità essi sono sublimabili.

Il composto è ancora ricco d'azoto (12,7 %), ma ad ogni modo noi abbiamo qui qualcosa di ben diverso dalle uree condensate.

Le analisi corrispondono alla formola $C_{12}H_{16}N_2O_2$ oppure a $C_{18}H_{23}N_3O_3$. Pare che questo composto non rinchiuda che un solo atomo di idrogeno sostituibile coll'acetile. Le reazioni fino ad ora studiate non mi permettono di pronunziarmi sulla costituzione di questo composto che è tutt'ora argomento di mie ricerche.

Secondo un' altra comunicazione di Ugo Schiff (1) il furfurolo non forma un ureide cristallina, paragonabile a quelle di altre aldeidi, e, l' aggiunta di poche gocce di acido cloridrico produce un corpo violetto che si condensa rapidamente in una massa cornea nera. Ma se insieme con furfurolo ed urea si fa agire dell'etere acetilacetico, si forma probabilmente l' ureide corrispondente, che entra subito in reazione coll' etere acetilacetico per formare l'etere β-furfururamidocrotonico fusibile a 208-209°.

Etere β-furfururamido crotonico.

$$\begin{array}{l} CH_3-C-NH.CO.N=CHC_4H_3O \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH-CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

Questo speciale comportamento mi induce a provare nuovamente se è possibile ottenere l'ureide del furfurolo. Pare che le due modificazioni cristalline esistano anche per i derivati acetilacetici dell' ureide cinnamica e furfurica, ma in ogni caso non vi è fra di loro una notevole differenza nel punto di fusione.

Queste due modificazioni aveva per altro occasione di osservare anche per il derivato benzoico, già descritto nella prima nota. Mentre che le scaglie lucenti mostrano, com'è stato detto, il punto di fusione 207-208°, gli aghi fini che si separano sul principio dalla soluzione alcoolica calda fondono fra 206-206°,5.—Ed anche questi aghi passano a poco a poco sotto il liquido nella forma più stabile, e cioè in iscaglie lucenti.

Firenze. R. Istituto di Studii Superiori.

(1) " Una reazione colorata dell' urea " — Gazzetta chimica italiana t. VII, p. 348, 1877.

Analisi chimica dell'acqua minerale della « Finca huracatao » (Provincia di Salta — Repubblica Argentina);

di F. CANZONERI.

(*Giunta il 18 ottobre 1891*).

Pubblico i dati dell'analisi di un' acqua minerale che scaturisce in una località denominata " Finca huracatao ", a quindici giorni di distanza dalla città di Salta, solo per l' importanza che essi possono avere così come sono, nel dare un concetto sommario sulla composizione di un'acqua minerale che, sia in qualsivoglia angolo del mondo, può avere sempre un'applicazione.

Non mi è stato possibile eseguire un'analisi completa per varie ragioni: primieramente per non disporre di una quantità sufficiente di acqua, secondo per non averla potuto raccogliere alla sorgente e in terzo luogo per non possedere nel mio Laboratorio i mezzi sufficienti e necessari.

Ho dovuto lavorare con solo una bottiglia di acqua (cioè meno di un litro); non mi è stato possibile conoscere con esattezza la temperatura della sorgente, la quale, secondo le informazioni avute, non dev' essere inferiore ai 40°. Per le stesse ragioni non ho potuto ricercare gli elementi che avrebbero potuto essere contenuti nell'acqua in piccole quantità.

Non mi dilungo a descrivere i metodi che ho seguito nelle determinazioni delle varie basi e acidi, che sono stati più o meno gli usuali, e applicati solo a quantità di acqua convenientemente distribuite per riunire l'esattezza all'economia.

Per determinare p. e. l' acido carbonico libero e semicombinato ho impiegato 100 cc. di acqua, alla quale ho aggiunto 12 cc. di acqua di barite $\frac{N}{10}$ e 2 cc. di soluzione concentrata di cloruro di calcio. Ho agitato fortemente il fiasco, l'ho ben tappato e lasciato 12 ore in riposo.

Trascorso questo tempo ho preso una parte aliquota del liquido e vi ho titolato nuovamente la barite.

L'acido carbonico totale è stato pure determinato in 100 cc. di

acqua, aggiungendovi 2 cc. di soluzione di cloruro di calcio ammoniacale e portandola all'ebollizione. Il precipitato è stato raccolto e lavato rapidamente, quindi calcinato debolmente, pesato e calcolato come carbonato di calce.

Il residuo salino è stato determinato a 100° (non disponendo di una stufa ad aria), sopra 250 cc. di acqua e mi ha servito alla determinazione dell'acido silicico, allumina e ferro, calce e magnesia.

Altri 200 cc. sono stati impiegati per la determinazione dell'acido solforico, del sodio e del potassio, i quali ultimi li ho pesati prima come cloruri, ho determinato quindi il cloro totale che essi contenevano e calcolato su questi dati le quantità rispettive per mezzo di una formula semplice o per meglio dire per la soluzione del seguente sistema di equazioni a due incognite:

$$1^{\circ} \quad \frac{35,5}{58,5} x + \frac{35,5}{74,5} x' = 0,82$$

$$2^{\circ} \quad x + x' = 1,38$$

Nelle quali x e x' rappresentano rispettivamente le quantità di cloruro sodico e cloruro potassico che si cercano e la cui somma è stata trovata di gr. = 1,38, e gr. 0,82 è la quantità totale di cloro che essi contengono.

L'idrogeno solfurato è stato determinato con una soluzione $\frac{N}{100}$ di iodo.

Ho ricercato anche l'ammoniaca, le sostanze organiche, gli acidi nitrico e nitroso constatandone la presenza, in piccole quantità.

Espongo nel quadro seguente i risultati dell'analisi.

Caratteri organolettici dell'acqua.

Incolore, trasparente e senza deposito; di odore leggermente solfidrico e di sapore alquanto salato.

Comportamento colle carte di acetato di piombo e con quelle di tornasole.

Le prime si annerirono dopo pochi secondi, quando si sospesero dentro il collo della bottiglia immediatamente dopo l'apertura.

La carta di tornasole diventò leggermente azzurra dopo alcuni minuti d'immersione.

Densità a + 25°	1,0009

Un litro di acqua contiene:

Residuo salino a 100°	Gr.	1,981
Acido carbonico libero e semicombinato	„	0,035
„ „ totale	„	0,082
Idrogeno solfurato.	„	0,0036
Silice	„	0,050
Sodio	„	0,487
Potassio	„	0,073
Calce	„	0,257
Magnesia.	„	0,005
Allumina e ossido di ferro. . . .	„	0,004
Cloro	„	1,050
Anidride solforica	„	0,025

Volendo da questi dati risalire alle combinazioni veramente esistenti nell'acqua, ho seguito il solito sistema; solamente, con la convinzione della esistenza di piccole quantità di un carbonato alcalino, dedotta dalla reazione nettamente alcalina dell' acqua, prima di calcolare il potassio come cloruro, come feci per il sodio, ne ho calcolato la quantità proporzionale all' acido carbonico disponibile come carbonato. Il resto del cloro l' ho combinato alla magnesia e alla calce, dopo aver prelevato la quantità di calce corrispondente all'anidride solforica trovata. Il resto della calce è stato calcolato come bicarbonato. considerando come insignificante la quantità di acido carbonico libero.

In questo modo non restano che gr. 0,003 di calce senza collocazione, da attribuirsi, forse, a una piccola parte dell' idrogeno solfurato che avrebbe dovuto calcolarsi come solfuro, ciò che non ho fatto per non aver separato l'idrogeno solfurato libero da quello allo stato di solfuro o solfidrato.

Ecco intanto la composizione che io credo doversi attribuire ad

un litro dell'acqua in esame non tenendo conto dell'acido solfidrico e dell'acido carbonico libero.

Acido silicico (SiO_2)	Gr.	0,050
Cloruro sodico (ClNa)	„	1,240
„ potassico (ClK)	„	0,081
„ di magnesio (Cl_2Mg) . . .	„	0,012
„ di calcio (Cl_2Ca)	„	0,392
Solfato di calcio ($CaSO_4$)	„	0,042
Carbonato potassico (K_2CO_3) . . .	„	0,047
Bicarbonato di calce $Ca.O(CO_2)_2.H_2O$	„	0,109
Allumina e ossido di ferro. . . .	„	0,004
Totale	Gr.	1,977

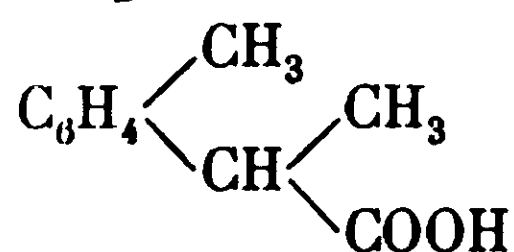
Salta, 28 agosto 1891.

Studî sull' acido parametilidratropico;

di G. ERRERA e G. BALDRACCO.

(*Giunta il 15 ottobre 1891*).

L'acido parametilidratropico

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}\end{matrix}$$

e la aldeide corrispondente, come risulta dalla formola di struttura, contengono un atomo di carbonio assimmetrico, appartengono quindi a quella categoria di composti pei quali si può prevedere la esistenza di due varietà attive e d'una inattiva per compensazione extramolecolare.

Lo sdoppiamento dei prodotti sintetici avrebbe un certo interesse, poichè costituirebbe una prova diretta che la formula di struttura attribuita loro per esclusione da Miller e Rohde (1) e da uno di noi (2), è esatta; interesse che però è di molto dimi-

(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XXIII. 1075.
(2) Errera — Gazzetta chim. 1891, 1. 76

nuito dacchè Widmann (1) dimostrò nel cimene, dal quale i due suddetti composti provengono per ossidazione, la presenza dello isopropile.

I tentativi da noi fatti in questo senso, riuscirono però a risultati assolutamente negativi. Esperimentammo la azione degli organismi, tanto sull'acido, quanto sull'aldeide. Il liquido nutriente conteneva per ogni litro d'acqua distillata e sterilizzata, gr. 1,25 d'un miscuglio di sali fatto nelle proporzioni seguenti:

fosfato di potassio	parti	50
solfato di magnesio	„	48
cloruro di calcio	„	2

Vi si aggiunsero pochi grammi dell'acido, per alcune gocce di ammoniaca, in modo che il liquido conservasse però sempre reazione acida, quindi si seminarono alcune spore di penicillium glaucum. La stessa esperienza fu fatta direttamente sull'aldeide, sopprimendo in questo caso la aggiunta di ammoniaca, ed acidificando invece il liquido con una goccia d'acido fosforico. I palloni vennero chiusi con un semplice tappo di cotone ed abbandonati a temperatura ordinaria (Giugno). Nemmeno dopo un mese era comparsa la minima traccia di vegetazione.

Nè migliori risultati diede la trasformazione dell'acido in un sale di base attiva. Si mescolarono quantità equimolecolari di chinina e dell'acido in soluzione alcoolica; per evaporazione del solvente si separò il sale sotto forma d'un liquido denso, vischioso, che ben presto solidificò *completamente* in una massa cristallina.

Questa fu cristallizzata frazionatamente da un miscuglio d'acqua e d'alcool, e si ottennero così parecchie porzioni identiche nell'aspetto, costituite da bellissimi aghi setacei, raggruppati in mammelloni, solubilissimi nell'alcool, insolubili nell'acqua e fondenti tutti entro limiti ristretti di temperatura, cioè da 113-116°.

L'acido fu isolato separatamente dalle diverse porzioni, ma non si potè constatare in esso, mediante un polaristrobometro Wild, la benchè minima traccia di potere rotatorio.

Bischoff (2) nei suoi numerosi e varii tentativi di sdoppiamento di acidi succinici sostituiti, che presumibilmente dovrebbero risul-

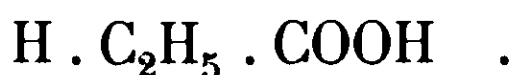
(1) Berichte der deutschen chem. Gesell. XXIV, 439.
(2) Berichte der deutschen chem. Gesell. XXIV, 1069.

tare dalla unione equimolecolare di due composti inversamente attivi, fa osservare che gli acidi finora sdoppiati sono soltanto quelli che accanto al carbossile, contengono direttamente od indirettamente legati all'atomo di carbonio assimmetrico, un ossidrile (come negli acidi racemico, mandelico, lattico, tropico etc.) od un gruppo amidico (come negli acidi aspartico, glutamico etc.). L'acido da noi studiato non cade, nè nell'una, nè nell'altra di queste categorie, conferma quindi la osservazione di Bischoff.

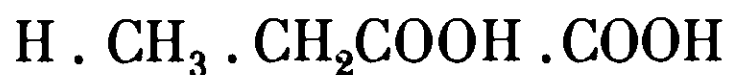
Se però sta il fatto, non ci sentiamo di associarci, almeno completamente, alla interpretazione che ne dà Bischoff. Egli dice: Se il potere rotatorio dipende dalla differenza specifica dei gruppi legati all'atomo di carbonio assimmetrico, è chiaro che ad esempio nella combinazione

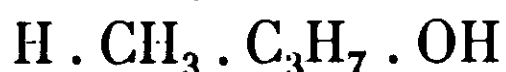
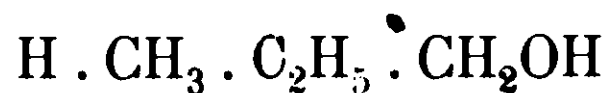
$$H \quad OH . COOH$$

questa differenza sarà più considerevole che nella

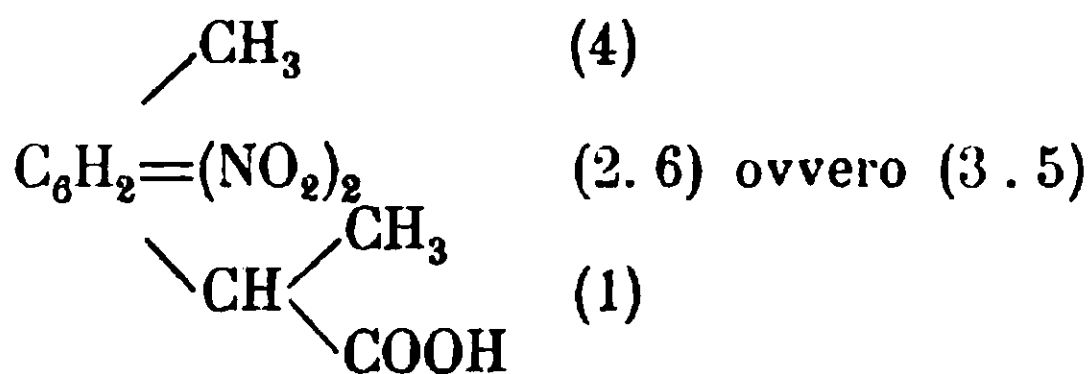
$$H . C_2H_5 . COOH \quad .$$

Per la stessa ragione quindi per la quale è da prevedere negli acidi dietilsuccinici un potere rotatorio inferiore a quella degli acidi tartrici, sarà minoro anche la differenza di solubilità tra i sali con una stessa base attiva dei primi acidi, che non tra quelli dei secondi, e quindi la separazione riuscirà molto più difficile mediante la cristallizzazione frazionata, o in generale non si potrà raggiungere coi metodi attualmente conosciuti.

Ora noi faremo osservare che, come risulta dalle esperienze di Bischoff stesso e di Le Bel, le spore del penicillium fruttificano bene, tanto negli acidi monometil e monoetilsuccinico, quanto nel metiletilcarbincarbinolo e nel metilpropilcarbinolo, e tra i gruppi

$$H . CH_3 . CH_2COOH . COOH$$
$$H . C_2H_5 . CH_2COOH . COOH$$

dei due primi composti che non si sdoppiarono, non v'è certo minore differenza che tra quelli

$$H . CH_3 . C_2H_5 . CH_2OH$$
$$H . CH_3 . C_3H_7 . OH$$

delle due ultime sostanze per le quali lo sdoppiamento riuscì.

Acido metadinitroparametilidratropico

$$C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & (4) \\ =(NO_2)_2 & (2.6) \text{ ovvero } (3.5) \\ CH\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} & (1) \end{cases}$$

L'acido parametilidratropico si discioglie nell'acido nitrico (densità 1,52) raffreddato con acqua, senza che si sviluppino quasi assolutamente vapori nitrosi. Versando nell'acqua, il nitroderivato si separa talvolta addirittura solido in fiocchi giallo chiari, talvolta sotto forma d' un liquido oleoso che però solidifica quasi subito. La sostanza così ottenuta, compressa tra carta bibula per liberarla dal poco olio che contiene, si cristallizza disciogliendola in una piccola quantità di benzina bollente nella quale è assai solubile, e mescolando poco a poco al liquido così ottenuto dell' etere di petrolio, pure caldo (p. e. 80-110°). L' aggiunta dell' etere produce un intorbidamento che scompare coll' agitare del liquido; quando lo scomparire del precipitato, che dapprima è assai rapido, si fa più lento, si tralascia di aggiungere l'etere di petrolio e si lascia raffreddare. Il nitroderivato si separa allora sotto forma di grossi cristalli aciculari raggruppati a stella, di color giallo paglierino, fondenti a 122-123°. Una determinazione di azoto diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,5227 dell'acido si svolsero cmc. 53 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 734,3 mm..

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_6$
N	11,15	11,02

L'acido dinitroparametilidratropico è molto solubile nella benzina e nell'alcool, quasi niente negli eteri di petrolio; si discioglie un po' nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in aghi per raffreddamento. Riscaldato al disopra del punto di fusione deflagra, e perciò non se ne fece la combustione; affinchè la determinazione dell'azoto proceda regolarmente è necessario che il miscuglio della sostanza coll'ossido di rame, ambidue ben polverizzati, sia molto intimo; in caso contrario la decomposizione avviene troppo rapidamente. Alla luce l'acido si colora in bruno.

Il sale di bario pure di color giallo chiaro, si deposita sotto

forma di croste cristalline dalle soluzioni acquose molto concentrate; è assai solubile nell'acqua.

L'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 1,3725 del sale riscaldati per più ore a 125° perdettero gr. 0,0722 d' acqua , quindi fornirono gr. 0,4425 di solfato di bario.

II. gr. 2,5471 del sale scaldati per alcune ore a 160° perdettero gr. 0,1346 d'acqua, e diedero quindi gr. 0,8312 di solfato di bario.

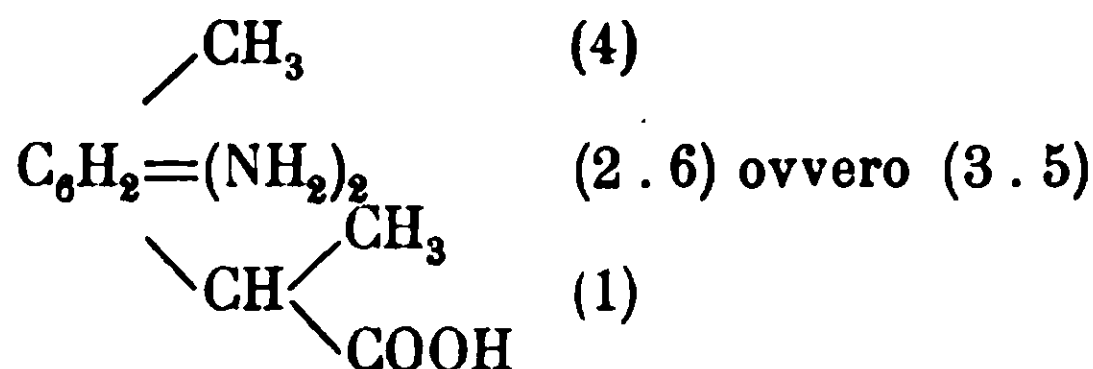
E su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	5,26	5,28	10,07
Ba	18,96	19,19	19,16

Da queste due analisi pare si debba concludere che il sale contenga realmente 4 molecole d'acqua, ma che due di esse si eliminino al di sotto di 160°, le altre due al disopra. La perdita infatti dovuta a due molecole d' acqua sarebbe in teoria di 5,03 $^0/_0$, valore molto viciuo a quello dato dalla esperienza. Non abbiamo spinto più oltre la temperatura per non correre il pericolo di decomporre il sale del quale avevamo a nostra disposizione piccola quantità, e che ci dovea servire per le ulteriori ricerche.

L'etere metilico dell'acido dinitroparametilidratropico si prepara col noto metodo, saturando cioè d' acido cloridrico una soluzione dell'acido nell'alcool metilico. È un liquido denso, che solidifica in un miscuglio frigorifero di sale e ghiaccio, ma ridiventa liquido appena ne venga estratto; non fu analizzato.

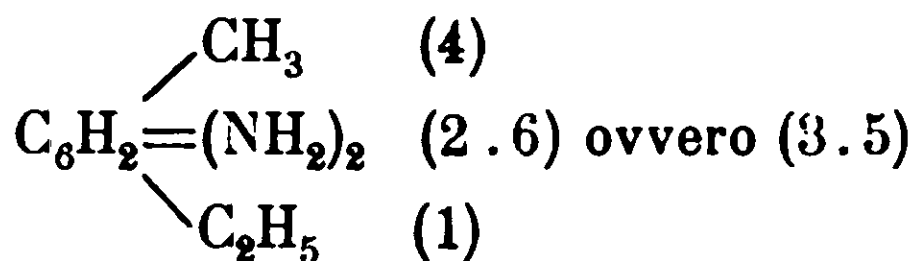
Non abbiamo cercato di indagare se il composto descritto sia l'unico prodotto di nitrazione dell'acido parametilidratropico, o se la poca parte liquida che lo accompagna sia un isomero ; poichè, essendo partiti da un acido non perfettamente puro, c'era il dubbio che la suddetta parte liquida potesse provenire dalle impurità contenute nel composto originale.

Acido metadiamidoparametilidratropico

L'acido metadinitroparametilidratropico viene ridotto molto facilmente dall'idrogeno solforato; basta nella sua soluzione ammoniacale far passare una corrente di idrogeno solforato, fino a saturazione, quindi riscaldare per decomporre il solfuro di ammonio; lo zolfo che si separa corrisponde esattamente alla quantità dell'acido impiegata.

Se il sale di ammonio dell'amidoacido così ottenuto si acidifica con acido acetico diluito in lieve eccesso, l'acido si separa sotto forma di fiocchi grigi, quasi insolubili nei solventi neutri ordinari (acqua, alcool, etere, benzina, etere di petrolio, acetone, cloroformio), molto solubili invece, tanto negli acidi minerali, quanto nelle basi, poichè si formano i sali corrispondenti.

L'acido acetico diluito non lo discioglie, il concentrato sì, e una ulteriore aggiunta d'acqua non produce più alcun precipitato. Non fu analizzato per le difficoltà incontrate nel purificarlo.

Metadiamidoparametiletilbenzina

$$C_6H_2{\equiv}\begin{cases} CH_3 & (4) \\ (NH_2)_2 & (2.6) \text{ ovvero } (3.5) \\ C_2H_5 & (1) \end{cases}$$

Questa base fu ottenuta distillando a secco con un eccesso di barite il sale di bario dell'acido sopradescritto; del resto per prepararla è inutile isolare l'acido. Avvenuta la riduzione del nitroacido, dopo decomposto il solfuro di ammonio ed allontanato lo zolfo, alla soluzione ammoniacale dell'amidoacido si aggiunge idrato di bario, finchè dal liquido tenuto in ebollizione non si svolga più ammonica. Portando quindi a secco a bagno maria, si ottiene come residuo una massa costituita dal sale di bario dell'amidoacido e da un po' di carbonato di bario; la si mescola intimamente col doppio del suo peso di barite e si distilla quindi a fuoco nudo.

Si raccolgono nel recipiente collettore, insieme ad acqua, delle goccie oleose che ben presto solidificano completamente cristallizzando, e sono costituite dalla base. Il composto si purifica cristallizzandolo dall'acqua nella quale è abbastanza solubile; si separa per raffreddamento della soluzione sotto forma di lamine rombiche sottili, incolore, che però alla luce si abbrunano leggermente,

fondono a 71-72°. Una determinazione d' azoto diede i seguenti risultati:

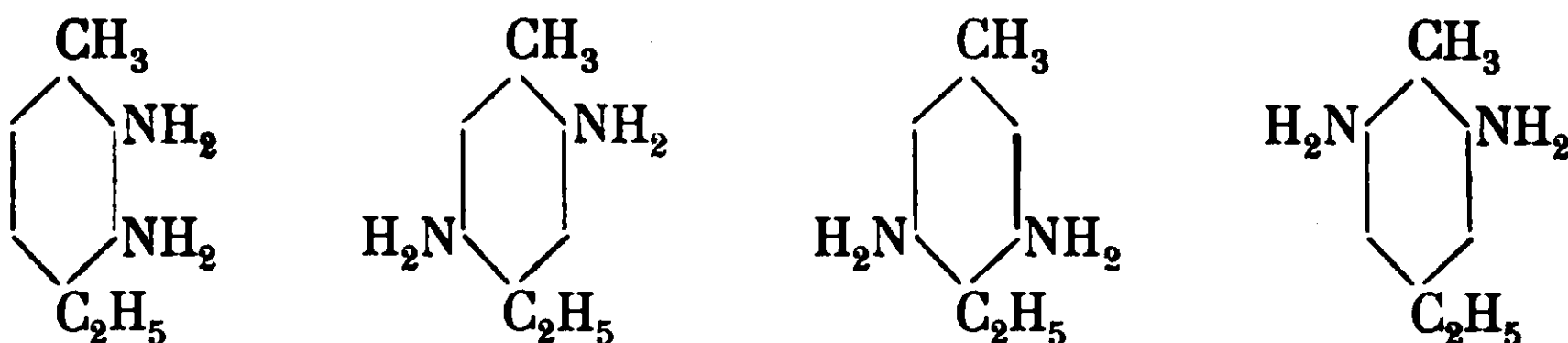
Da gr. 0,1456 della base risultarono cmc. 24 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 740,5 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{14}N_2$
N	18,37	18,67

La base bolle verso i 300°, è molto solubile nell' alcool, dalla sua soluzione acquosa viene precipitata per aggiunta di idrato sodico, o potassico. Il cloridrato, il solfato, l'ossalato si sciolgono molto nell'acqua.

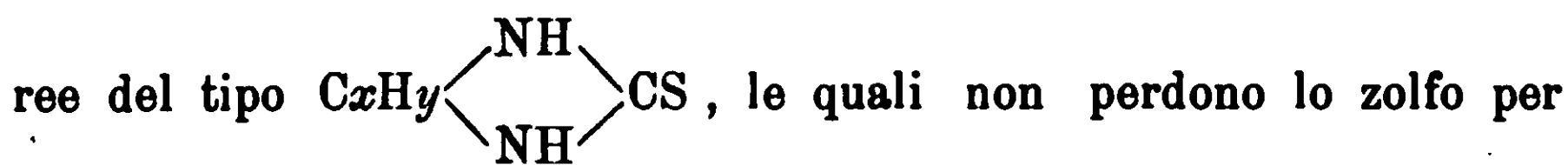
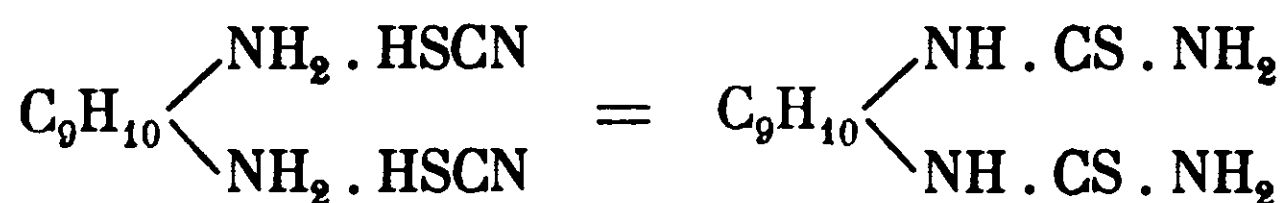
In quanto alla sua struttura, sono possibili le quattro seguenti formole:

CH_3, NH_2, NH_2, C_2H_5 — CH_3, NH_2, H_2N, C_2H_5 — CH_3, H_2N, NH_2, C_2H_5 — CH_3, H_2N, NH_2, C_2H_5

Secondo la prima formula si tratterebbe d' una ortodiamina, giusta la seconda d' una paradiamina, giusta le due ultime d' una metadiamina. Per decidere a quale di queste categorie appartenga la base da noi ottenuta, abbiamo ricorso alle loro reazioni caratteristiche.

La base disciolta in poco alcool non dà per ebollizione insieme ad una goccia di una soluzione acetica, concentrata, calda di fenantrenchinone, alcun precipitato; ora in queste condizioni le ortodiamine danno, secondo Hinsberg (1), un precipitato voluminoso costituito da aghetti giallo-chiari, dovuto al formarsi di una fenantrazina.

Se si svapora a secco una soluzione acquosa del cloridrato della diamina, addizionata di un eccesso di solfocianato di ammonio, si tiene quindi per un'ora alla temperatura di 120° circa, si riprende con acqua e al residuo perfettamente lavato, e quindi disciolto in idrato potassico, si aggiunge acetato di piombo, si nota dopo aver riscaldato leggermente, un precipitato abbondante di solfuro di piombo.

(1) Annalen der Chemie 237, 342.

Ora risulta dalle ricerche di Lellmann (1) che i solfocianati delle ortodiamine si trasformano per riscaldamento da 120-130^0 in tiouree del tipo $C_xH_y\langle\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}\rangle CS$, le quali non perdono lo zolfo per opera d'una soluzione alcalina calda di piombo; mentre nelle stesse condizioni le meta e le paradiamine danno composti che anneriscono in presenza del liquido piombico. E a quest'ultima categoria di sostanze appartiene quella risultante dal solfocianato della nostra base, in virtù della equazione

$$C_9H_{10}\left\langle\begin{matrix}NH_2 . HSCN\\NH_2 . HSCN\end{matrix}\right. = C_9H_{10}\left\langle\begin{matrix}NH . CS . NH_2\\NH . CS . NH_2\end{matrix}\right.$$

D' altra parte invece, dal cloridrato della base riscaldata da 100–120^0 con aldeide benzoica si sviluppa acido cloridrico, reazione questa che è, secondo Ladenburg (2), caratteristica delle ortodiamine.

Mentre adunque le due prime reazioni escludono che la base da noi descritta, sia una ortodiamina, la terza condurrebbe alla conclusione opposta. Siccome però Lellmann (3) ha constatato la reazione di Ladenburg non essere generale, poichè i cloridrati, tanto dell'orto che del metadiamidoparaxilene, sviluppano acido cloridrico quando vengono riscaldati con aldeide benzoica, riteniamo lo stesso avvenga nel nostro caso perfettamente analogo, e quindi, in base alle due prime reazioni, escludiamo pei gruppi amidici la posizione orto.

Per decidere poi tra il posto meta ed il para, abbiamo trattato una soluzione acquosa della base con nitrato di diazobenzina; si formò un precipitato giallo ranciato, solubile in un eccesso d'acido con color rosso, e che possiede tutti i caratteri d'un corpo appartenente al gruppo delle crisoidine. E poichè il dare queste sostanze coloranti è caratteristico pei metadiamidoderivati, concludiamo essere la base in questione una metadiamidoparametiletilbenzina.

(1) Annalen der Chemie **228**, 248.

(2) Berichte der deutschen Chem. Gesell. XI, 600.

(3) Annalen der Chemie **228**, 253.

Rimane però ancora indeciso se i due gruppi amidici siano in posizione orto rispetto al metile, od all'etile.

E quanto fu detto per la base, vale naturalmente pel diamidoacido e pel dinitroacido.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Settembre 1891.

Sopra alcuni principî delle corteccie di « Coto »;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(Giunta il 22 ottobre 1891).

Le corteccie di *Coto* sono state studiate largamente circa 12 anni or sono dai chimici Iobst e Hesse, i quali poterono estrarre dalla droga commerciale una serie di sostanze, che vennero da essi accuratamente descritte in un'estesa Memoria, pubblicata negli Annali di Liebig del 1879 (1). Fra i diversi corpi scoperti da questi autori, abbiamo scelto come punto di partenza pei nostri studî la così detta *Idrocotoina*, perchè questa sostanza ci è sembrata una delle più semplici e perchè è una di quelle che trovansi facilmente in commercio. Nella idrocotoina greggia proveniente dalla rinomata fabbrica di E. Merck di Darmstadt, abbiamo riscontrato però ben tosto, oltre alla idrocotoina di Iobst e Hesse, la presenza di un altro corpo, che non era stato ancora descritto e che è meno solubile nell' alcool. L' esistenza di questo nuovo composto nelle corteccie di *Coto* venne confermata anche dalle estrazioni fatte nel laboratorio della ditta E. Merck, che mise, con somma cortesia, notevoli quantità di tale sostanza a nostra disposizione. Cogliamo quì l'occasione per esprimere al Sig. E. Merck pubblicamente i nostri più sentiti ringraziamenti.

Noi proponiamo di chiamare, per ragioni che diremo in seguito, *Protocotoina* la nuova sostanza in parola, di cui daremo la descrizione dopo d'avere esposto le nostre esperienze sulla idrocotoina di Iobst e Hesse.

(1) Annalen 199, 17.

I. SULL'IDROCOTOINA (1).

Questi chimici attribuirono alla sostanza da essi così chiamata la formola :

$$C_{15}H_{14}O_4 \ ,$$

che noi abbiamo potuto confermare.

Il nostro prodotto, proveniente dalla materia commerciale, venne purificato mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Aveva l'aspetto di lunghi aghi gialli, che fondevano a 98°, in corrispondenza con le osservazioni di Iobst e Hesse.

Le nostre analisi fatte su campioni diversi, seccati nel vuoto sull'acido solforico, dettero i seguenti numeri, che compariamo con i resultati delle analisi dei due citati autori :

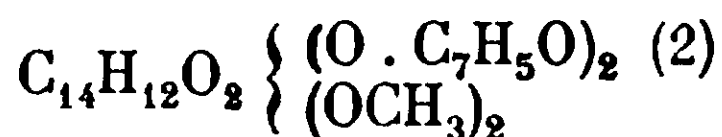
I. 0,2416 gr. di sostanza dettero 0,6062 gr. di CO_2 e 0,1194 gr. di H_2O.

II. 0,2387 gr. di sostanza dettero 0,6044 gr. di CO_2 e 0,1181 gr. di H_2O.

In 100 parti :

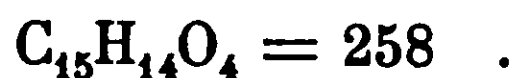
	trovato				calcolato per la
	Ciamician e Silber		Iobst e Hesse		formola: $C_{15}H_{14}O_4$
	I.	II.	I.	II.	
C	69,01	69,10	69,69	69,41	69,38
H	5,43	5,50	5,43	5,55	5,42

Dopo avere determinato con certezza la composizione centesimale dell'idrocotoina, ci è sembrato indispensabile ricercarne, prima di tutto, la grandezza molecolare, tanto più che Iobst e Hesse, in fine della loro importante Memoria, sottoponendo ad una discussione le formolo delle sostanze da loro studiate, ammisero come possibile per l'idrocotoina una formola raddoppiata, in cui sarebbero contenuti due ossimetili e due gruppi benzoilici in forma di etere benzoico :

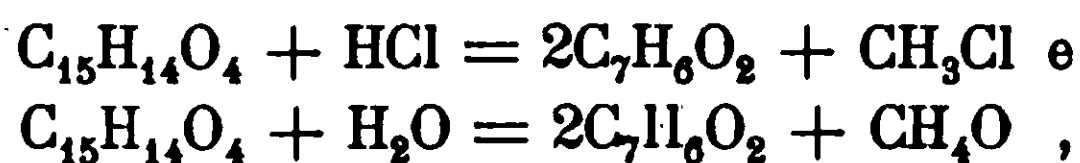
$$C_{14}H_{12}O_2 \left\{ \begin{array}{l} (O \, . \, C_7H_5O)_2 \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. \quad (2)$$

(1) Sull'idrocotoina abbiamo pubblicato alcuni mesi or sono una breve Nota preliminare nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei.

(2) L. Annalen **199**, pag. 93. La formola $C_{14}H_{14}O_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_7H_5O_2)_2 \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right.$ contiene evidentemente per un errore di stampa due atomi d'idrogeno in più.

Noi abbiamo determinato il peso molecolare in soluzione acetica, impiegando l'apparecchio ordinario di Beckmann. I resultati furono i seguenti, che, come si vede, conducono alla *formola semplice*, la quale richiede il peso molecolare :

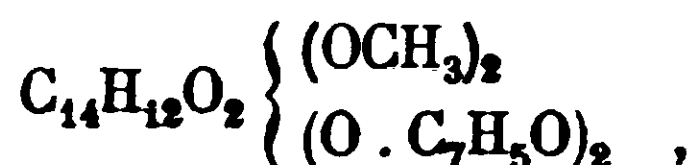
$$C_{15}H_{14}O_4 = 258 \quad .$$

Concentrazione	Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato
0,7228 per cento	0,115^0	245
1,5243 „	0,230^0	258
2,1563 „	0,323^0	260
4,2583 „	0,613^0	271

Le proprietà dell'idrocotoina corrispondono pienamente alla descrizione che ne hanno dato Iobst e Hesse. Cristallizza dall'alcool in grandi prismi d' un colore giallo pallido , che non si prestano allo studio cristallografico. È solubile nell' etere , nel cloroformio, nell'acido acetico, ma non si scioglie sensibilmente nell'acqua. Ha reazione neutra, si scioglie però negli alcali con colorazione gialla intensa ; le soluzioni concentrate depongono i composti metallici in forma oleosa. L' idrocotoina dà in soluzione acquosa alcoolica una colorazione rosso bruna intensa col cloruro ferrico. Anche riguardo al comportamento dell' idrocotoina con alcuni reattivi, quali gli acidi minerali e la potassa fondente , le nostre osservazioni coincidono con quelle dei due autori più volte citati. Essi trovarono che l'acido cloridrico la scinde a 140^0 principalmente in cloruro metilico ed acido benzoico , dando origine in pari tempo ad assai piccole quantità (dicono gli autori) d' una materia colorante gialla ; nella fusione con potassa ottennero soltanto acido benzoico. L'interpretazione di questi processi fu invece assai meno felice , perchè le seguenti equazioni (1) , ch' essi ritengono come possibile espressione delle reazioni indicate :

$$C_{15}H_{14}O_4 + HCl = 2C_7H_6O_2 + CH_3Cl \quad e$$
$$C_{15}H_{14}O_4 + H_2O = 2C_7H_6O_2 + CH_4O \quad ,$$

non sono certamente esatte ; del resto sembra che essi stessi ne

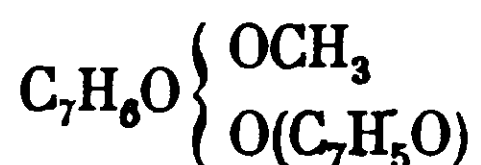
(1) L. Annalen **199**, pag. 63.

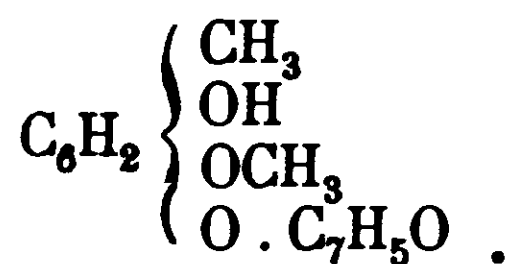
abbiano rimarcata l'insufficienza, perchè in fine della Memoria (1) discutono la formola già indicata :

$$C_{14}H_{12}O_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ (O\,.\,C_7H_5O)_2 \end{array} \right. ,$$

secondo la quale l' idrocotoina sarebbe nn derivato di un fenolo esatomico :

$$C_{14}H_{16}O_6 \quad .$$

Siccome la formola dell' idrocotoina non può essere raddoppiata, accettando le supposizioni di Iobst e Hesse, si dovrebbe attribuirle la seguente costituzione :

$$C_7H_6O \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ O(C_7H_5O) \end{array} \right.$$

in cui è sottintesa la presenza d' un ossidrile fenico, provata sufficientemente dalla formazione d'un derivato acetilico e dalla solubilità dell' idrocotoina negli alcali caustici. Se si ammette in fine, che l'idrocotoina contenga, come è assai probabile, due anelli benzolici, si arriva, in base alle esperienze finora citate, alla seguente formola, che a priori sembra certamente possedere un certo grado di probabilità :

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \\ OCH_3 \\ O\,.\,C_7H_5O \end{array} \right. .$$

Noi abbiamo trovato però che la cosa è alquanto diversa. Veramente già il colore dell'idrocotoina rende un poco sospetta una simile costituzione, ma a togliere ogni dubbio sulla sua inesattezza basta la determinazione quantitativa degli ossimetili. Noi riteniamo che questo sia uno dei casi in cui l' utilità del metodo ideato a questo scopo dal Zeisel riesce quanto mai evidente.

L' idrocotoina contiene *due gruppi ossimetilici*, come lo prova il seguente saggio :

0,3096 gr. di sostanza dettero 0,5537 gr. di AgI.

(1) Ibid., pag. 93.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	23,59	24,03

Per assicurarci maggiormente della presenza d' un ossidrile fenico abbiamo preparato anche il derivato metilico dell'idrocotoina ed abbiamo trovato che questo nuovo composto contiene realmente *tre ossimetili.*

La metilidrocotoina si ottiene facilmente scaldando in tubo a 100° per qualche ora 1 p. di idrocotoina con 1 p. di joduro metilico, 0,3 p. di potassa e 5 p. di alcool metilico. Dopo il raffreddamento si riscontrano nel tubo grossi cristalli; svaporando l'alcool metilico a b. m. rimane indietro una massa, che venne lavata con acqua e cristallizzata dall'alcool. Si ottengono cristallini bianchi, poco bene sviluppati, che fondono a 113°.

L'analisi dette numeri conformi alla formola:

$$C_{16}H_{16}O_4 \ ,$$

0,1572 gr. di materia dettero 0,4066 gr. di CO_2 e 0,0836 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{16}O_4$
C	70,54	70,59
H	5,91	5,88

e la determinazione degli ossimetili provò, come si disse, la presenza di tre di tali gruppi nella molecola.

0,2138 gr. di sostanza dettero, operando col metodo del Zeisel, 0,5473 gr. di AgI.

In 100 parti:

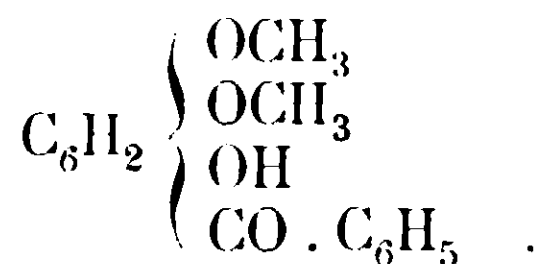
	trovato	calcolato per la formola $(C_{13}H_7O(OCH_3)_3$
OCH_3	33,77	34,19

La metilidrocotoina è insolubile nella potassa caustica. Si scioglie nella maggior parte dei solventi ordinari meno l'acqua in cui è insolubile. Con cloruro ferrico dà in soluzione acquoso-alcoolica una colorazione giallo-chiara.

La formola dell' idrocotoina non può essere dunque quella sup-

posta da Iobst e Hesse, perchè in essa vi devono figurare due ossimetili ed un gruppo ossidrilico libero. Per queste ragioni il residuo benzoilico non può esservi contenuto in forma d' etere benzoico, ma deve essere attaccato direttamente a carbonio in forma chetonica.

La costituzione dell'idrocotoina diviene perciò la seguente:

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ CO \, . \, C_6H_5 \end{cases} .$$

che è quella d'un derivato del benzofenone.

Non ci è stato però possibile finora di provare sufficientemente l' esattezza di questa formola, prima di tutto perchè non siamo ancora riusciti ad ottenere un derivato ossimico od idrazonico della idrocotoina. — È da notarsi però che non tutti i composti di natura chetonica sono in grado di reagire coll' idrossilammina e con la fenilidrazina. Le osservazioni di Beckmann (1) sulla benzopinacolina $[C_6H_5CO \, . \, C(C_6H_5)_3]$, quelle di Kehrmann (2) sui chinoni, di Herzig e Zeisel (3) sui chetoni derivanti dalla floroglucina e finalmente quelle più recenti di Hantzsch e Miolati (4) sul fenilmesitilchetone, anche senza citarne delle altre, provano ad evidenza, che vi sono molti chetoni aromatici, che hanno un comportamento indifferente, determinato senza dubbio dalla natura dei radicali e massime dalla loro posizione nel nucleo aromatico. Nel caso nostro è possibile che tale carattere sia causato dalla presenza e dalla posizione degli ossimetili.

Il comportamento chimico della idrocotoina è in genere poco adatto a svelarne la costituzione. Le liscivie di soda e potassa non l' attaccano, così pure la potassa alcoolica a pressione ordinaria, la potassa fondente non dà che acido benzoico. Speravamo di ottenere migliori resultati riscaldando l' idrocotoina con potassa alcoolica in tubo chiuso ; in questo modo si forma di fatto. oltre all' acido benzoico, un composto di natura fenica, il quale però, a giudicare dal suo punto d' ebollizione, sembra essere un miscuglio

(1) L. Annalen der Chemie **252**, pag 14.
(2) Berl. B r. **21**, 3314.
(3) Ibid. **21**, 3493.
(4) Ibid. **23**, 2772.

di varie sostanze. La scomposizione non avviene perciò in modo netto e tale da invitare ad uno studio ulteriore. — Anche con gli acidi minerali non si hanno resultati più concludenti. Come già osservarono Iobst e Hesse si formano di preferenza materie resinose rossastre. L'acido nitrico scioglie l'idrocotoina ed il liquido dà coll'acqua una resina rossastra. L'acido cloridrico la scinde analogamente al jodidrico, in cloruro metilico, acido benzoico ed una materia colorante amorfa, che si scioglie nei carbonati alcalini con colorazione gialla intensa.

Invogliati dalle recenti esperienze di Graebe ed Eichengrün sugli ossibenzofenoni (1), abbiamo tentato l'azione dell'acido solforico concentrato sull'idrocotoina; siccome però questa sembrava prestarsi poco a tale reazione, l'abbiamo sostituita con la metilidrocotoina. I risultati però non furono soddisfacenti. La metilidrocotoina si scioglie nell'acido solforico concentrato dando un liquido rossobruno, che venne scaldato per un giorno a b. m.. Versandolo nell'acqua si ottiene un precipitato color minio, contenente acido benzoico. Dopo averlo raccolto su filtro e seccato, l'abbiamo esaurito con etere, in cui è poco solubile la materia colorante, per eliminare tutto l'acido benzoico. Il residuo è una polvere d'uno splendido colore rosso intenso, che abbiamo tentato di purificare ulteriormente sciogliendola nell'acido acetico, in cui rimane insolubile una parte resinosa nerastra, e precipitando il liquido con acqua. Il composto rimane amorfo, anche quando si separa spontaneamente dall'acido acetico ed ha la seguente composizione, da cui non crediamo utile derivare una formola.

0, 1920 gr. di sostanza, seccata a 100°, dettero 0,4300 gr. di CO_2 e 0,0730 gr. di H_2O.

In 100 parti :

C	61,07
H	4,22

Nel liquido acquoso, filtrato dalla sostanza rossa ora descritta, sembra essere contenuto un solfoacido, che non siamo riusciti ad afferrare.

L'idrocotoina viene ridotta facilmente in soluzione alcalina dall'amalgama di sodio. Acidificando il liquido, si ottiene una

(1) Berl. Ber. **24**, 968.

sostanza bianca, amorfa, che non abbiamo ulteriormente studiato.

La reazione più fortunata è stata quella che avviene per *azione del pentacloruro di fosforo sopra la idrocotoina e la metilidrocotoina.*

In questo modo la molecola di queste sostanze sembra scindersi in cloruro di benzoile e fenilcloroformio ($C_6H_5CCl_3$) da un lato, e nei derivati clorurati di eteri metilici di fenoli poliatomici dall' altro. La scissione non si compie però neppure in questo caso in modo netto, perchè, oltre alle sostanze menzionate, si formano sempre notevoli quantità di materie resinose.

Mescolando l' idrocotoina (10 gr.) con pentacloruro di fosforo (60 gr.) si ottiene una massa verde-nerastra, per cui si vede che già a freddo ha luogo un' azione chimica. Noi abbiamo riscaldato il miscuglio in una storta fino a completa distillazione dell' ossicloruro di fosforo e del tricloruro, formatisi nella reazione. La massa assume un colore rosso bruno, il distillato è quasi senza colore. Noi abbiamo trattato entrambi con acqua, riunito tutto e distillato in corrente di vapore acqueo. Da principio passano delle goccie d' un liquido denso, senza colore, dell' odore caratteristico del *ω-triclorotoluene* [$C_6H_5CCl_3$]. Realmente questa è la sostanza che si raccoglie nelle prime porzioni del distillato, perchè scaldandone una piccola parte con dimetilanilina e cloruro di zinco, si ottiene abbondantemente il *verde di malachite*, con tutte le caratteristiche sue proprietà. — Dopo il triclorotoluene distilla una materia solida, cristallina, filamentosa, che s'attacca alle pareti del tubo refrigerante e facilmente lo ostruisce. Questa materia è poco volatile, tanto che per scacciarla completamente dal liquido è necessario prolungare per qualche giorno la distillazione. Essa rimane in gran parte sospesa nell' acqua dei distillati e quella piccola porzione, che in principio vi è disciolta, si separa del tutto col raffreddamento e riposo. Raccolta su filtro e seccata pesa 2,5 gr. Venne purificata facendola cristallizzare più volte dall'alcool. Si ottengono così aghi lunghi, senza colore, che fondono a 174°.

L'analisi dette numeri che conducono alla formola :

$$C_8H_7Cl_3O_2 \quad .$$

I. 0,1750 gr. di sostanza dettero 0,2560 gr. di CO_2 e 0,0495 gr. di H_2O.

II. 0,2286 gr. di sostanza dettero 0,4075 gr. di AgCl.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_8H_7Cl_3O_2$
	I.	II.	
C	39,89	—	39,75
H	3,14	—	2,89
Cl	—	44,09	44,09

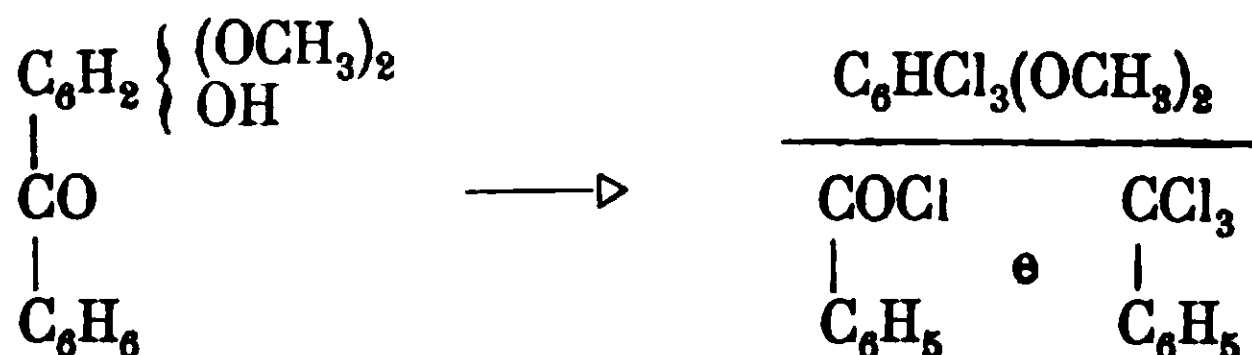
Il nuovo composto è insolubile nell'acqua, nei carbonati alcalini e negli alcali caustici, si scioglie invece facilmente negli altri solventi ordinari. È molto resistente all' azione dei vari reattivi e soltanto a 140⁰ l'acido cloridrico l' attacca con formazione di cloruro metilico. Noi supponiamo che esso sia l'etere dimetilico d'un fenolo triclorurato; la sua formola sarebbe in questo caso la seguente:

$$C_6HCl_3(OCH_3)_2 \ .$$

Il liquido acquoso, da cui venne separato per filtrazione il composto ora descritto, contiene notevoli quantità d' *acido benzoico*, che si può estrarre facilmente con etere. L' acido benzoico è evidentemente un prodotto indiretto della reazione, formatosi per scomposizione del cloruro di benzoile, ed in parte forse anche del triclorotoluene, per ebollizione con acqua.

La parte della materia, che rimane indietro nel pallone di distillazione, è una specie di resina, fragile, nerastra, da cui non abbiamo potuto ricavare sostanze definibili e cristalline.

Volendo rendersi conto dell' azione del pentacloruro di fosforo sull' idrocotoina, in base alla formola che abbiamo indicato più sopra, risulterebbe la seguente relazione, che noi esponiamo naturalmente con la massima riserva:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(OCH_3)_2\\ OH\end{array}\right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \frac{C_6HCl_3(OCH_3)_2}{\begin{array}{ccc} COCl & & CCl_3 \\ | & e & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}}$$

La metilidrocotoina si comporta in modo assai analogo. Noi abbiamo fatto agire 50 gr. di pentacloruro di fosforo sopra 8 gr. di sostanza, mescolando intimamente i due composti e scaldando

il miscuglio in una storta. La massa, che in principio è grigio-nerastra, si fa sempre più chiara fino ad assumere un colore giallo pallido. Tanto il distillato, che il contenuto della storta, vennero trattati con acqua e sottoposti assieme alla distillazione in corrente di vapore acqueo. Anche in questo caso passano in principio alcune goccie di *triclorotoluene*, poi distilla una materia bianca e cristallina, che è però molto più volatile di quella ottenuta dall' idrocotoina, tanto che la distillazione si compie entro una giornata. Il prodotto più importante, ottenuto per filtrazione dei distillati e cristallizzato alcune volte dall'alcool, forma finissimi aghi bianchi, che, molto spesso, nel separarsi pel raffreddamento dalla soluzione alcoolica, la fanno quasi rapprendere in una massa semisolida. Fonde a 130-131°.

Le analisi conducono alla formola:

$$C_9H_9Cl_3O_3 .$$

I. 0,2010 gr. di materia dettero 0,2964 gr. di CO_2 e 0,0658 gr. di H_2O.

II. 0,1890 gr. di sostanza dettero 0,2993 gr. di AgCl.

In 100 parti:

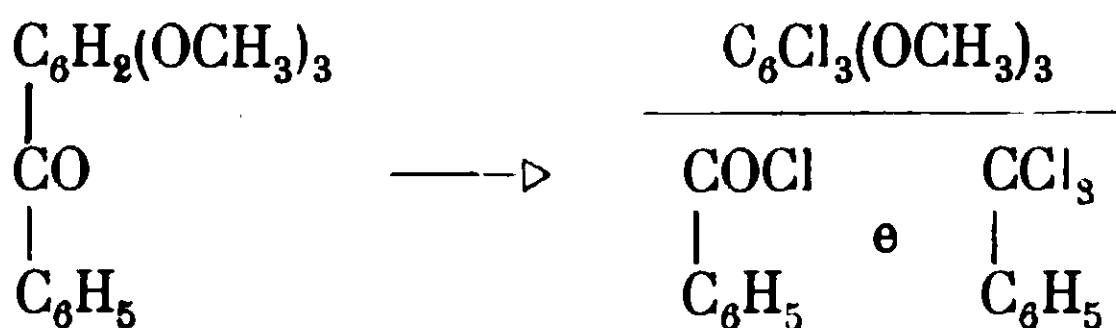
	trovato		calcolato per la formola $C_9H_9Cl_3O_3$
	I.	II.	
C	40,22	—	39,77
H	3,63	—	3,31
Cl	—	39,18	39,22

Il nuovo composto è insolubile negli alcali caustici e nell'acqua, si scioglie negli altri solventi ordinari. Anche in questo caso crediamo si tratti d' un etere fenico clorurato, che potrebbe avere la seguente costituzione:

$$C_6Cl_3(OCH_3)_3 .$$

Nei distillati si trovano del pari notevoli quantità d'*acido benzoico*.

Accettando la formola dell' idrocotoina suesposta, la scissione della metilidrocotoina col pentacloruro di fosforo potrebbe venire rappresentata nel seguente modo:

$$\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6Cl_3(OCH_3)_3 \\ \hline \begin{array}{ccc} COCl & & CCl_3 \\ | & e & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

I prodotti ora indicati non sono però i soli, che si formino per azione del cloruro fosforico sulla metilidrocotoina. Nel pallone di distillazione rimane indietro, anche in questo caso, una materia bruna resinosa, che separata dal liquido acido, in cui si trova sospesa, e sciolta nell'acido acetico, dà un composto cristallino. Lasciando per alcuni giorni a se stessa, esposta all' evaporazione, la soluzione acetica della resina, si vanno formando dei cristalli, che filtrati e lavati con poco acido acetico alla pompa, possono essere poi facilmente purificati del tutto, mediante alcune cristallizzazioni dall'alcool. Il nuovo composto forma prismi senza colore, che fondono a 81-82°.

La sua composizione corrisponde alla formola :

$$C_{16}H_{14}Cl_2O_4 \quad ,$$

I. 0,2246 gr. di materia dettero 0,4642 gr. di CO_2 e 0,0854 gr. di H_2O.

II. 0,2510 gr. di materia dettero 0,2117 gr. di AgCl.

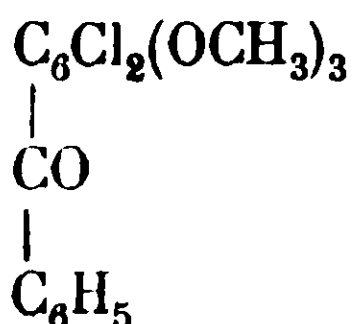
In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_8H_7ClO_2$
	I.	II.	
C	56,37	—	56,31
H	4,22	—	4,11
Br	—	20,87	20,82

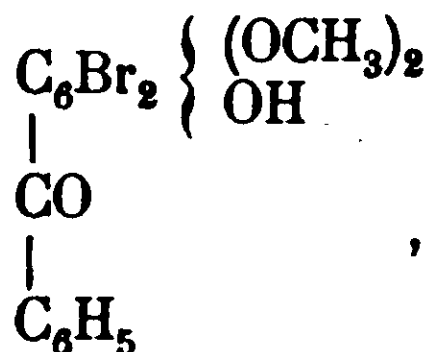
che venne confermata anche dalla seguente determinazione del peso molecolare, eseguita in soluzione acetica coli' apparecchio di Beckmann.

Concentrazione	Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato per la formola $C_{16}H_{14}Cl_2O_4$
1,9284 per cento	0°,220	342	341

Questo composto non si scioglie nell'acqua e negli alcali, non è volatile, è solubile noi solventi comuni. La sua formola è quella d'una *bicloroometilidrocotoina* ed è possibile che la sua costituzione sia da esprimersi nel seguente modo :

$$\begin{array}{l} C_6Cl_2(OCH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Il pentacloruro di fosforo agisce come clorurante prima di compiere la scissione del prodotto.

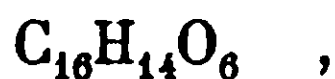
Merita forse di essere ricordato il fatto, che nella *bibromoidrocotoina* di Iobst e Hesse (1) il bromo non è contenuto nel radicale benzoilico, perchè noi abbiamo ottenuto da questa idrocotoina bromurata, per azione dell'acido cloridrico a 120°, cloruro metilico, una materia resinosa ed *acido benzoico.* La formola della bibromoidrocotoina, che fonde a 95°, sarebbe perciò la seguente:

$$C_6Br_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ OH \end{matrix} \right.$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

accettando questo modo d'interpretare la costituzione dei corpi in parola.

Sulla natura del fenolo, che sembra essere contenuto nell'idrocotoina, non si possono fare per ora neppure delle supposizioni.

II. Sulla protocotoina.

Il composto che noi chiamiamo protocotoina accompagna l'idrocotoina del commercio, da cui è difficile estrarla allo stato di perfetta purezza. Senza l'aiuto della casa E. Merck non ci sarebbe stato perciò possibile compiere in breve tempo la presente ricerca. Per preparare la protocotoina pura siamo partiti da un prodotto greggio, proveniente dalla suddetta casa, che ne conteneva circa il 50 per cento. Il prodotto greggio fondeva fra 90° e 120° all'incirca e dopo 15 cristallizzazioni frazionate, dall'alcool, abbiamo ottenuto un composto, che manteneva costante il suo punto di fusione a 141-142°. La protocotoina è meno solubile nell'alcool dell'idrocotoina, la quale rimane nei liquidi alcoolici. Per assicurarci della purezza del nostro prodotto, l'abbiamo trasformato nel composto acetilico, di cui daremo più avanti la descrizione, ed abbiamo trovato che la sostanza riottenuta dall'acetato purissimo, corrispondeva esattamente, per proprietà e composizione, a quella primitiva. Delle due seguenti analisi, che conducono alla formola:

$$C_{16}H_{14}O_6\quad,$$

(1) Annalen. **199**, 59.

la prima è stata fatta col prodotto purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e la seconda con la sostanza riottenuta dall'acetato.

I. 0,3224 gr. di materia dettero 0,7520 gr. di CO_2 e 0,1368 gr. di H_2O.

II. 0,3142 gr. di materia dettero 0,7326 gr. di CO_2 e 0,1322 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_{16}H_{14}O_6$
	I.	II.	
C	63,61	63,59	63,57
H	4,74	4,67	4,63

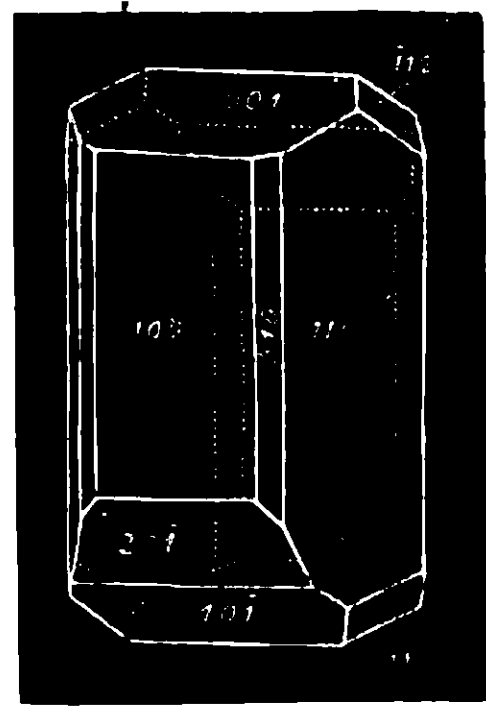
Per conoscere con certezza la grandezza della molecola abbiamo determinato il peso molecolare in soluzione acetica coll'apparecchio di Beckmaun. La protocotoina è poco solubile nell' acido acetico glaciale , perciò abbiamo dovuto limitarci a cercare il punto di congelamento di soluzioni acetiche diluite.

I resultati furono i seguenti, che concordano col peso molecolare richiesto dalla formola sopraindicata.

Concentrazione	Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato per la formola $C_{16}H_{14}O_6$
1,005 per cento	0^0,130	301	298
1,1736 „	0^0,152	300,9	

La protocotoina è solubile nell'alcool, nell' etere, nell'acido acetico glaciale, nel benzolo e nel cloroformio; nell'acqua è insolubile. Dalla soluzione alcoolica calda si depone per raffreddamento in prismi d' un colore giallo pallido. Alcuni cristallini, molto minuti, ma discretamente sviluppati furono misurati dal dottor Giovanni B. Negri, che con la consueta abilità ne ha fatto uno studio assai accurato; per la sua squisita gentilezza siamo in grado di riportare quì integralmente i resultati delle sue osservazioni.

Fig. 1.

Sistema cristallino : monoclino.

Costanti più probabili (1):

$$a : b : c = 2,9303 : 1 : 2,0558$$

$$\beta = 79^{\circ},06'$$

Forme osservate: (100), (110), (310), (001), ($\bar{1}01$), ($\bar{2}01$), ($\bar{1}12$), Fig. 1.

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
100 : 110	70°,16′—71°,37′	70°,56′	70°,50′	14
$\bar{1}00$: $\bar{1}01$	62 ,24 —63 ,04	62 ,40	62 ,26	9
$\bar{1}01$: 001	38 ,00 —38 ,09	38 ,05	38 ,28	5
100 : 001	78 ,40 —79 ,05	78 ,56	79 ,06	5
110 : $\bar{1}10$	38 ,01 —38 ,22	38 ,10	38 ,20	5
110 : 001	85 ,58 —86 ,15	86 ,07	86 ,26	8
001 : $\bar{1}12$	48 ,42 —48 ,45	48 ,43 ½	48 ,48	2
$\bar{1}10$: $\bar{1}12$	44 ,13 —44 ,22	44 ,17 ½	44 ,46	2
$\bar{1}00$: $\bar{2}01$	38 ,35 —39 ,19	39 ,02	38 ,58	6
$\bar{1}10$: $\bar{1}01$	80 ,38 —81 ,10	80 ,56	81 ,16	5
$\bar{1}01$: $\bar{1}12$	48 ,06 —48 ,11	48 ,08	48 ,10	5
100 : $\bar{1}12$	50 ,21 —50 ,56	50 ,35	50, 34	4
$\bar{1}12$: $\bar{2}01$	58 ,33 —58 ,39	58 ,37	58 ,22	2
$\bar{1}10$: $\bar{2}01$	74 ,29 —75 ,23	74 ,53	75 ,13	4

L'errore medio fra osservazione e calcolo è:

$$\mu = 13',43''$$

(1) Calcolate col metodo dei minimi quadrati, partendo da tutti gli angoli osservati.

mentre per gli altri quattro calcoli si ebbe rispettivamente :

$$\mu_I = 15',02''$$
$$\mu_{II} = 14,53$$
$$\mu_{III} = 15,32$$
$$\mu_{IV} = 16,00$$

Cristalli esili, con facce poco perfette, specialmente quelle della zona verticale, allungati secondo [001], prismatici. Le facce della zona [010] sono le più perfette e sovente riflettono immagini semplici e nette. La ($\bar{2}01$) in alcuni cristalli predomina sulla ($\bar{1}01$), in altri quest' ultima forma predomina su la prima. La (001) ha facce di solito strette; il prisma (310) ha facce strettissime lineari ed il suo simbolo fu determinato dalle zone [100 : 110] e [$\bar{1}$12 : 20$\bar{1}$].

Sulla faccia (100) uotasi costantemente estinzione parallela a [001]; attraverso alla 100 esce un asse ottico. Scpra la faccia 110 un piano di massima estinzione forma a luce bianca con *c* verso—*a* un angolo di 30',16''.

La estrema piccolezza dei cristalli non permise altre osservazioni ottiche.

La protocotoina dà in soluzione acquoso-alcoolica col cloruro ferrico una colorazione rosso-bruna, simile assai a quella che si ottiene coll'idrocotoina. — Coll'acido nitrico ($d = 1,4$) dà, a freddo, una colorazione azzurro-verdastra, che per lieve riscaldamento diviene rosso-brunastra. Si scioglie negli alcali con colorazione gialla e precipita nuovamente saturando il liquido con acido carbonico. Si comporta perciò in modo simile ai fenoli. Riducendo la soluzione alcalina con amalgama di sodio, il liquido perde il suo colore giallo; saturando con acido solforico ed estraendo con etere si ottiene un residuo gommoso, brunastro, facilmente solubile nell' acido acetico. Per aggiunta d' acqua alla soluzione acetica, si forma un precipitato bianco, amorfo, che disciolto nell' alcool, si separa da questo in forma fioccosa. Fonde verso i 205-220°. Non è stato ulteriormente studiato.

Prima di procedere oltre nella ricerca della costituzione della protocotoina, abbiamo determinato il numero degli ossimetili in essa contenuti. Come nell'idrocotoina vi si riscontrano, col metodo di Zeisel *due gruppi ossimetilici.*

0,2262 gr. di sostanza dettero 0,3473 gr. AgI.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_8O_4(OCH_3)_2$
OCH_3	20,26	20,53

La protocotoina contiene un ossidrile fenico, come già l'accenna la sua solubilità negli alcali caustici. Essa si combina coll'anidride acetica formando la

Monoacetilprotocotoina $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2(O . C_2H_3O)$, che si prepara bollendo a ricadere per circa 6 ore, un miscuglio di 5 gr. di sostanza con 5 gr. di d'acetato sodico anidro e 20 gr. d'anidride acetica. Eliminando, per distillazione a pressione ridotta, l'eccesso di anidride acetica, rimane un residuo, che dopo essere stato esaurito con acqua, venne fatto cristallizzare dall' alcool. S' ottennero cristallini senza colore (4,5 gr. da 5 gr. di protocotoina) , che fondono a 103°. Questo acetato venne purificato con gran cura, perchè, come abbiamo accennato più sopra, di esso ci siamo serviti per determinare con certezza la composizione della sostanza primitiva. Ne abbiamo fatto parecchie analisi , naturalmente su campioni diversi.

I risultati concordano con la formola suindicata.

I. 0,2986 gr. di sostanza dettero 0,6892 gr. di CO_2 e 0,1268 gr. di H_2O.

II. 0,2434 gr. di sostanza dettero 0,5600 gr. di CO_2 e 0,1030 gr. di H_2O.

III. 0,1924 gr. di sostanza dettero 0,4433 gr. di CO_2 e 0,0820 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per la formola $C_{18}H_{16}O_7$
	I.	II.	III.	
C	62,95	62,75	62,83	62,79
H	4,72	4,70	4,73	4,65

La seguente determinazione degli ossimetili, prova che l'acetato in parola contiene un solo gruppo acetilico.

0,3058 gr. di sostanza dettero 0,4125 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$
OCH_3	17,79	18,03

L' acetilprotocotoina è insolubile nell' acqua e negli alcali, si scioglie facilmente nell'etere e nell'alcool bollente, nel cloroformio e nell' acido acetico. Coll' acido nitrico dà a freddo una soluzione gialla, che riscaldando diviene azzurro-verdastra e col prolungato riscaldamento rossa. L' acido solforico la scioglie con colorazione gialla. In soluzione acquoso-alcoolica non dà col cloruro ferrico alcuna colorazione.

Bollendo l'acetilprotocotoina con liscivia di potassa, la sostanza, che è bianca, va sciogliendosi a poco a poco tingendo il liquido in giallo intenso. Acidificando con acido solforico si riottiene la protocotoina primitiva. Dall' acetato purissimo, fondente a 103°, abbiamo ottenuto un campione di protocotoina, che fondeva sempre a 141-142°, del quale più sopra abbiamo indicato la composizione.

L' ossidrile fenico contenuto nella protocotoina s' eterifica facilmente con radicali alcoolici. Noi abbiamo preparato la

Metilprotocotoina $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_3$ scaldando per tre ore a b. m. in un tubo chiuso 15 gr. di materia con 3 gr. di potassa, 10 gr. di joduro metilico e 20 cc. di alcool metilico. Svaporando, a reazione compiuta, l'alcool metilico, rimane un residuo resinoso, che venne esaurito con acqua e con potassa diluita, con quest' ultima per eliminare la protocotoina inalterata, ed indi fatto cristallizzare dall' alcool. Si ottengono prismi senza colore, che fondono a 134-135°.

L'analisi dette i seguenti risultati:

0,1973 gr. di materia diedero 0,4671 gr. di CO_2 e 0,0943 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{17}H_{16}O_6$
C	64,57	64,56
H	5,31	5,06

La metilprotocotoina è insolubile nell' acqua e negli alcali e non viene attaccata da questi ultimi neppure a caldo.

Nella protocotoina, come nell' idrocotoina, è necessario ammettere la presenza d'un gruppo chetonico. In questo caso però ci è stato possibile provare direttamente l' esistenza di un tal gruppo nella molecola del composto primitivo. La protocotoina pare non sia in grado di combinarsi coll' idrossilammina ed in ogni modo l' azione di questo reattivo ne è assai lenta ed incerta; con la fenilidrazina si ottiene invece facilmente un idrazone, purchè si operi senza impiegare un solvente. Bollendo la protocotoina con fenilidrazina in soluzione acetica, la formazione del composto idrazonico avviene stentatamente;

l'idrazone, $C_{14}H_7O_2 . (N_2HC_6H_5) . (OCH_3)_2 . OH$, si ottiene invece in modo assai soddisfacente scaldando direttamente la sostanza con un eccesso di fenilidrazina in un bagno di lega da saldare. La massa fusa, che da principio è colorata in giallo, emette distintamente vapore acqueo, entra in ebollizione e diviene in ultimo quasi priva di colore. Per estrarre il composto che s' è formato, si scioglie tutto nell'acido acetico e si versa la soluzione nell' acqua. L' idrazone si separa in forma di precipitato fioccoso che dopo qualche tempo diviene più consistente. Lo si purifica, facendolo cristallizzare ripetutamente dall' alcool. — Forma prismetti privi di colore, alterabilissimi, che all'aria ed alla luce si colorano in rossastro con la massima facilità. L'idrazone puro fonde a 211° ed è poco solubile nell'alcool e nell'acido acetico glaciale. La sua composizione corrisponde alla formola suindicata.

I. 0,1720 gr. di materia dettero 0,4250 gr. di CO_2 e 0,0830 gr. di H_2O.

II. 0,2102 gr. di sostanza svolsero 13,4 cc. di azoto misurati a 18°,5 ed a 756 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_{22}H_{20}N_2O_5$
	I.	II.	
C	67,39	—	67,35
H	5,36	—	5,10
N	—	7,44	7,14

Composti bromurati.

Tanto la protocotoina, che il suo derivato acetilico danno facil-

mente col bromo prodotti di sostituzione. Trattando la soluzione cloroformica di questi composti con un eccesso di bromo, si nota svolgimento di acido bromidrico ed abbandonando il liquido all'evaporazione spontanea si ottiene un residuo cristallino, che in entrambi i casi venne lavato con acqua ed indi fatto cristallizzare dall' alcool.

La bibromoprotocotoina $C_{16}H_{12}Br_2O_6$, ottenuta dalla protocotoina, forma squamette senza colore di splendore serico, che fondono a 170°.

L'analisi dette il seguente risultato:

0,3542 gr. di materia diedero 0,2879 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{16}H_{12}Br_2O_6$
Br	34,59	34,79

Il composto è solubile nell' etere, alcool e nell' acido acetico glaciale; insolubile nell' acqua. Negli alcali caustici si scioglie, come la materia primitiva, con colorazione gialla; la soluzione perde il suo colore per riduzione con amalgama di sodio, ma il prodotto, che così si forma, non ha proprietà migliori di quello ottenuto direttamente dalla protocotoina. Coli' acido solforico dà una soluzione intensamente gialla; coli' acido nitrico ($d = 1,41$) rimane a freddo inalterato, a caldo dà una soluzione parimenti gialla.

L' acetilbromoprotocotoina $C_{16}H_{12}BrO_5(C_2H_3O_2)$, che si ottiene nel modo indicato dall'acetilprotocotoina, forma aghetti bianchi e sottili, che fondono a 175°.

L' analisi dimostrò che in questo caso il prodotto contiene un solo atomo di bromo.

0,2084 gr. di materia dettero 0,0917 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{18}H_{15}BrO_7$
Br	18,72	18,91

L' acetilbromoprotocotoina è insolubile nell' acqua e negli alcali caustici a freddo; bollendo, il liquido alcalino si tinge in giallo.

Prodotti di scissione della protocotoina.

Le ricerche esposte fin quì dimostrano che la protocotoina è del pari un composto di natura chetonica, molto simile all' idrocotoina e difatti queste due sostanze palesano, nel loro comportamento chimico, una notevole analogia. Quasi tutti i reattivi, che scindono l'idrocotoina con formazione di acido benzoico, agiscono anche sulla protocotoina formando *acido protocatecico.* Il nome da noi proposto per la nuova sostanza, rinvenuta nelle cortecce di Coto, deve la sua origine appunto a questo fatto. Noi crediamo che in seguito converrà forse chiamare benzocotoina, la materia che Iobst e Hesse dissero impropriamente idrocotoina.

Gli alcali non alterano facilmente la protocotoina. Le liscivio di potassa e di soda formano soltanto i corrispondenti fenati ed anche la potassa alcoolica a b. m. non vi esercita un' azione più profonda. Scaldando in tubo chiuso a temperatura più elevata ha luogo una metamorfosi, su cui ci riserbiamo ritornare a suo tempo. In questo punto tratteremo invece *dell' azione della potassa fondente.* — Riscaldando 2 p. di protocotoina con 12 parti di potassa solida ed un po' di acqua in un crogiuolo di argento, si osserva che in principio il composto potassico della sostanza organica, colorato in giallo, forma uno strato distinto sulla potassa in fusione. Più tardi la massa si fa omogenea, acquista un colore rossastro ed entra in effervescenza, svolgendo idrogeno. Si interrompe l'operazione quando il prodotto è ridivenuto giallo pallido, restando sempre omogeneo. La massa sciolta nell' acqua ed acidificata con acido solforico, cede all'etere un composto cristallino, che si purifica facilmente facendolo cristallizzare dall' acqua con aggiunta di nero animale. Si ottengono in questo modo aghi senza colore, che fondono a 197-198°. La materia ha reazione acida e possiede tutte le proprietà dell' *acido protocatecico.* La sua soluzione acquosa dà la caratteristica reazione col cloruro ferrico, riduce la soluzione ammoniacale di nitrato argentico e dà con acetato di piombo basico un precipitato solubile nell' acido acetico. Per togliere ogni dubbio sulla identità del composto ottenuto coll' acido protocatecico ne abbiamo fatto anche l'analisi, che ha dato il seguente resultato.

0,1866 gr. di materia dettero 0,3730 gr. di CO_2 e 0,0676 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_7H_8O_4$
C	54,52	54,54
H	4,02	3,90

Anche gli acidi minerali reagendo sulla protocotoina danno luogo alla formazione d'acido protocatecico. Scaldandola con acido cloridrico concentrato, in tubo chiuso, a 130° si ottiene, oltre a questo acido, una materia colorante gialla ed a circa lo stesso risultato conduce l'azione dell'acido solforico diluito (1 a 6) a 160°. — Scaldando invece la protocotoina con acido solforico concentrato a b. m., si forma un liquido intensamente rosso, che dà per diluizione con acqua una materia fioccosa brunastra; nel liquido acquoso non è però contenuta nessuna sostanza, che possa estrarsi con etere.

Resultati migliori si ebbero studiando

l'azione del pentacloruro di fosforo sulla protocotoina e sulla metilprotocotoina, perchè in questo modo si ottennero in parte gli stessi composti, che risultarono dall'azione di questo reattivo sulla idrocotoina e sulla metilidrocotoina.

Mescolando *la protocotoina* (6 p.) con pentacloruro di fosforo (40 p.) in un mortajo, si ottiene una massa azzurra con riflessi metallici, che venne posta in una storta e riscaldata a lieve calore. Anche in questo caso distilla abbondantemente un miscuglio di tricloruro ed ossicloruro di fosforo, mentre la massa fusa perde il suo colore azzurro e ne acquista uno rosso bruno. Tanto il distillato che il residuo vennero trattati con acqua, indi riuniti ed il tutto distillato in corrente di vapore acqueo. Assieme a quest'ultimo passa stentatamente una materia solida e bianca, che venne purificata nel modo già indicato più sopra. Il suo punto di fusione è a 174°. Come lo prova anche la seguente determinazione di cloro, essa è in tutto identica alla sostanza clorurata ottenuta dalla idrocotoina.

0,3792 gr. di materia dettero 0,6735 gr. di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_7Cl_3O_2$
Cl	43,93	44,09

Nel pallone di distilllazione rimane indietro una resina nera

fragile, da cui non si è potuto estrarre materie cristalline; oltre a questa resina si notò che il liquido giallo bruno conteneva in sospensione dei mammelloncini biancastri, solubili nell' etere. Il liquido venne perciò tosto esaurito cou questo solvente e la materia così ottenuta purificata in vari modi. Il prodotto, che dà in soluzione acquosa col cloruro ferrico una colorazione verde intensa, la quale volge al rosso vinoso per trattamento con carbonato sodico, non ha però un punto di fusione netto, si liquefà fra 198° e 208° e contiene certo delle sostanze clorurate. Si tratta evidentemente di un miscuglio, che richiederebbe, per essere ulteriormente studiato, l'impiego di una quantità troppo rilevante di materia prima.

La metilprotocotoina ha un comportamento analogo. Trattata con 5 parti di pentacloruro di fosforo forma una massa azzurra, che si comporta col riscaldamento nel modo più volte indicato. Il residuo della distillazione è una massa poco colorata. Distillando tutto il prodotto con vapore acqueo si ottiene un corpo molto volatile, che fonde a 131°, identico a quello proveniente dalla metilidrocotoina.

L'analisi ne confermò l'identità.

0,3190 gr. di materia dettero 0,5035 gr. di AgCl.

In 100 parti:

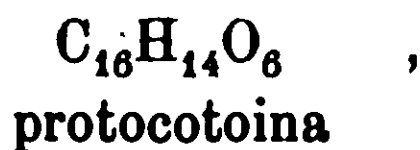
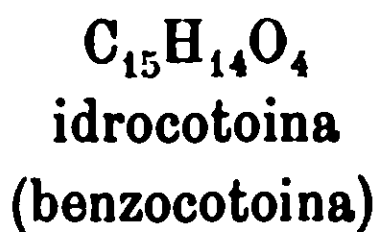
	trovato	calcolato per la formola $C_9H_9Cl_3O_3$
Cl	39,03	39,22

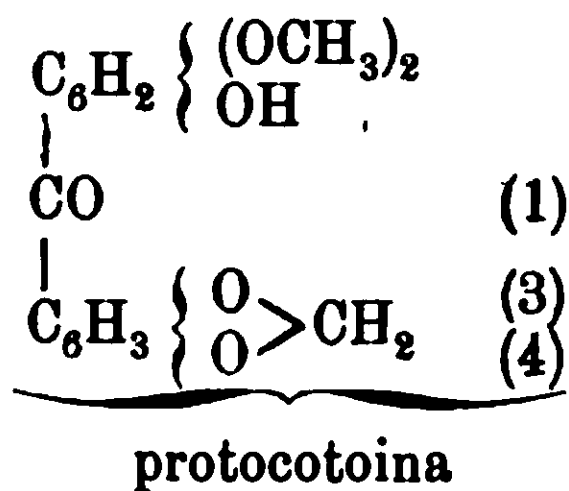
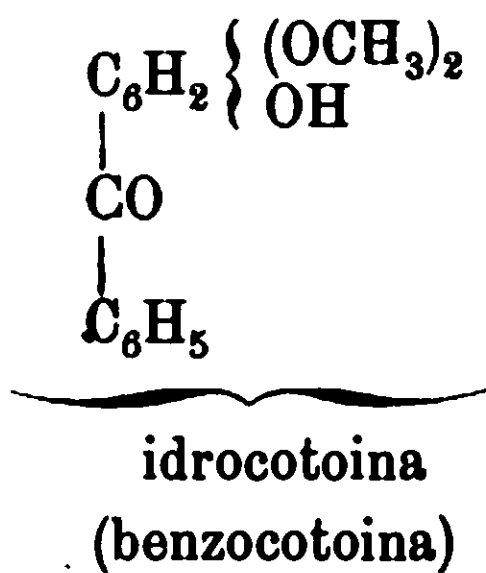
Da 10 gr. di metilprotocotoina si ottennero 2,5 gr. di questa interessante sostanza.

Il residuo della distillazione con vapore acqueo è formato, anche in questo caso, da una resina e da un liquido giallo, che contiene in soluzione materie cristalline. Non ci è stato però possibile per difetto di materiale, estrarre da questi prodotti sostanze pure.

Come si vede anche lo studio dell' azione del pentacloruro di fosforo sulle due materie estratte dalle cortecce di Coto, porta alla conclusione che la cosidetta idrocotoina e la protocotoina sono sostanze molto simili. Se si tiene conto di tutti i fatti esposti

in questa Memoria, si può supporre, comparando le formolo empiriche delle due sostanze:

$C_{15}H_{14}O_4$	$C_{16}H_{14}O_6$,
idrocotoina	protocotoina
(benzocotoina)	

che la differenza fra l' idrocotoina e la protocotoina sia determinata dalla presenza di un *gruppo biossimetilenico* nella seconda. Accettando per l' idrocotoina la formola suesposta, si potrebbe attribuire alla protocotoina la seguente costituzione:

idrocotoina (benzocotoina) — protocotoina

Noi esponiamo queste considerazioni con la massima riserva, anche perchè non ci è stato possibile fin' ora di provare la presenza del gruppo metilenico nella protocotoina. Merita quì forse menzione il fatto, che Iobst e Hesse hanno riscontrato fra i prodotti contenuti nelle cortecce di Coto anche l'*acido piperonilico* (1).

Le due formole vanno ancora sottoposte ad un severo esame, perchè, sebbene diano una abbastanza soddisfacente spiegazione del comportamento chimico delle sostanze da noi studiate, contengono ancora molta parte non confortata dai fatti. È necessario prima di tutto determinare la natura e la struttura dei prodotti clorurati, che si formano per azione del pentacloruro di fosforo, e di studiare poi comparativamente il comportamento degli ossibenzofenoni conosciuti, nelle reazioni che abbiamo descritto.

Per ultimo esporremo brevemente le esperienze riguardo ai *prodotti di ossidazione della protocotoina*, che veramente non hanno fornito finora nessun fatto che valga a confermare la formola sopraindicata.

(1) L. Annalen **199**, pag. 63.

Ossidando con bicromato potassico ed acido solforico non si ottiene che una piccola quantità d'una materia amorfa brunastra.

L'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina venne eseguita in diverse condizioni, impiegando differenti quantità di camaleonte. I liquidi alcalini, filtrati dagli ossidi manganici, contengono una materia acida, che non abbiamo studiato ancora in modo definitivo, ed una sostanza neutra, un po' volatile, che può essere estratta con etere dalla soluzione alcalina. Questo composto, che si forma in piccola quantità, probabilmente come prodotto secondario della reazione, è identico con la cosidetta *paracumaridrina*, che Iobst e Hesse ottennero bollendo la *paracotoina* con potassa. Le proprietà della sostanza, che ha un odore marcato di cumarina, corrispondono alla descrizione che ne danno i due citati autori (1), soltanto il punto di fusione è un po' più elevato. Iobst e Hesse trovarono 82-83° ed in alcuni casi 85°. Il nostro prodotto, cristallizzato alcune volte dall'acqua fondeva a 87-88°.

L'analisi dette numeri corrispondenti a quelli trovati da Iobst e Hesse ed a quelli richiesti dalla formola:

$$C_9H_8O_3 \quad .$$

0,1372 gr. di materia dettero 0,3306 gr. di CO_2 e 0,0618 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per la formola $C_9H_8O_3$
	Iobst e Hesse		Ciamician e Silber	
C	65,81	66,01	65,72	65,87
H	5,01	5,16	5,00	4,87

Questa interessante sostanza potrebbe essere un chetone o una aldeide; con la fenilidrazina dà un *idrazone*:

$$C_9H_8O_2(N_2HC_6H_5) \quad ,$$

che cristallizza dall'alcool in squamette e fonde a 114°.

(1) L. Annalen **199**, pag. 36.

La seguente determinazione di azoto ne conferma la composizione.

0,1572 gr. di sostanza svolsero 15,5 cc. di azoto, misurati a 22° ed a 758 mm..

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	11,43	11,02

Essa non riduce la soluzione ammoniacale di nitrato argentico e non colora la soluzione di fucsina scolorata coll'acido solforoso.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università Luglio 1891.

Sulla tetraidropirazina;

nota di LUIGI GARZINO.

(*Giunta il 24 ottobre 1891*).

Per azione del bromuro di fenacile, $C_6H_5 . CO . CH_2Br$, sulle amine aromatiche, specialmente se sono primarie, si ottengono per condensazione dei composti a catena chiusa; così, per esempio, il bromoacetofenone coll'anilina dà Pr-3-fenilindolo (1), col diamidotoluene fornisce la feniltoluchinossalina (2).

Meno studiato è il suo comportamento colle amine secondarie.

Non era quindi senza interesse il ricercare in che modo agisse il bromuro di fenacile sull'etilendifenildiamina, essendo varii i composti di cui si poteva prevedere la formazione.

Infatti l' etilendifenildiamina $C_2H_4(C_6H_5NH)_2$ può dare dei derivati in cui l' idrogeno imidico è sostituito da radicali alcoolici o da radicali acidi, così si ha l'etilendietildifenildiamina (3), l'acetil- e la diacetiletilendifenildiamina (4). Se poi la sostituzione dei due

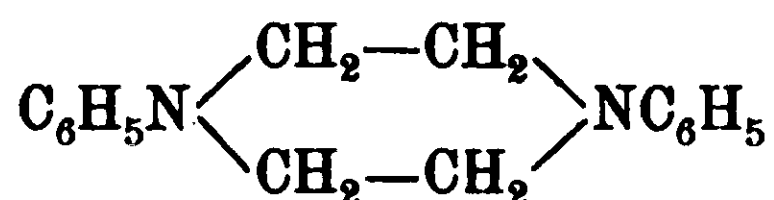
(1) Möhlau — Berichte d. d. chem. Gesell. XV, 2480; XXI, 510.

(2) Hinsberg — Ann. Chem. Pharm. 237, p. 368.

(3) Jahresberichte 1859.

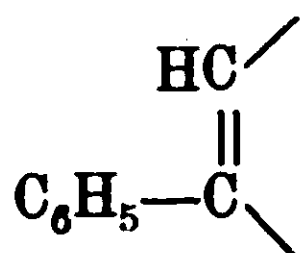
(4) Gretillat — Moniteur scientifique 1873, p. 384 e Bischoff e Naatvogel Berichte XX, p. 1783.

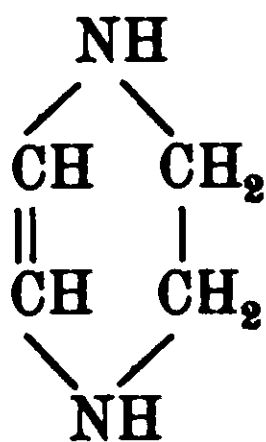
atomi di idrogeno si fa con un radicale alcoolico bivalente, quale l' etilene, $—CH_2 . CH_2—$, allora si ottiene un derivato a catena chiusa corrispondeute alla piperazioa, cioè la difenilpiperazina:

$$C_6H_5N\begin{matrix} \diagup CH_2—CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup \end{matrix}NC_6H_5$$

Era quindi possibile avere il mono ed il difenacilderivato dell' etilendifenildiamina, dai quali per disidratazione si sarebbe probabilmente potuto passare a composti con catena chiusa.

D' altra parte essendo nota la tendenza che há il bromuro di fenacile a dare prodotti di condensazione con eliminazione di acqua, poteva eziandio originarsi direttamente un composto condensato senza l'influenza di sostanze disidratanti.

Dall' unione coll' etilendifenildiamina di un gruppo non saturo, come può risultare dal fenacile .

$$\begin{matrix} & HC\diagup \\ & \parallel \\ C_6H_5— & C\diagdown \end{matrix}$$

si sarebbero potuti avere dei derivati della tetraidropirazina:

$$\begin{matrix} & NH & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH & & CH_2 \\ \parallel & & | \\ CH & & CH_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & NH & \end{matrix}$$

L'esperienza confermò quest'ultima previsione, essendosi ottenuto invece del monofenacilderivato, il prodotto della sua condensazione.

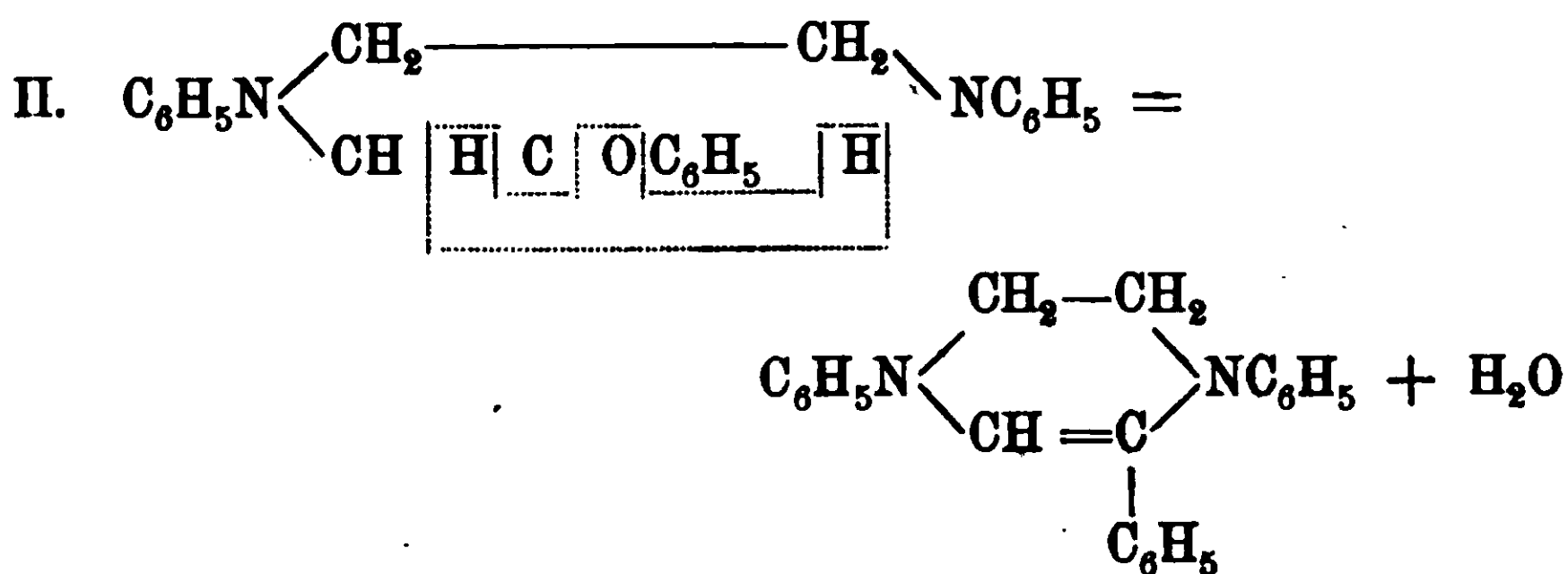
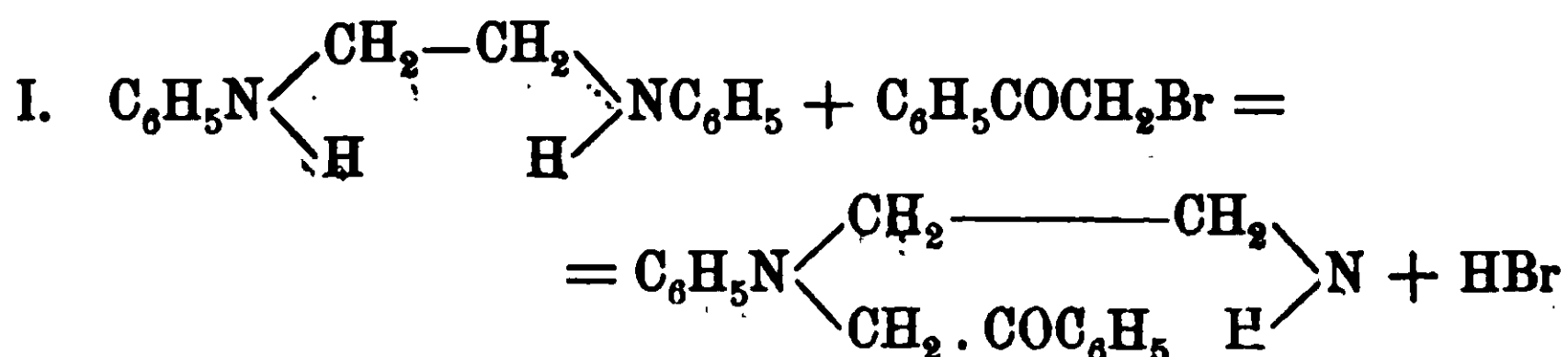
Pare cioè che nella reazione, appena formatosi il monoderivato, molto instabile e che finora non ho potuto isolare, avvenga tosto e spontaneamente la condensazione con eliminazione di acqua.

Le due seguenti equazioni spiegherebbero l' andamento della reazione :

$$\text{I.}\quad C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown H \qquad\quad H \diagup\end{array}NC_6H_5 + C_6H_5COCH_2Br =$$

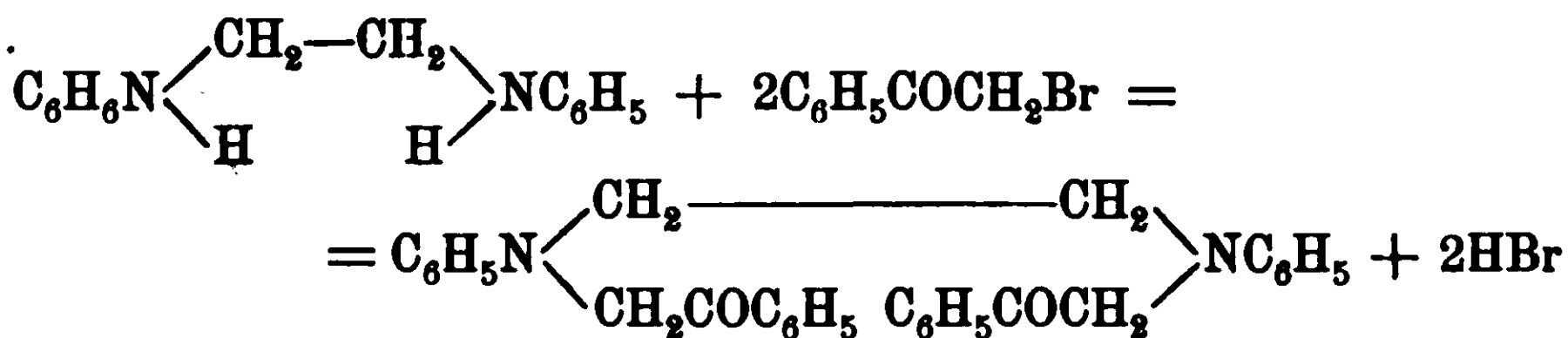
$$= C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2 \text{———————} CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2 . COC_6H_5 \quad H \diagup\end{array}N + HBr$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2 \text{————————————} CH_2\diagdown \\ \diagdown CH \;|\, H \,|\, C \,|\, O \,|\, C_6H_5 \;|\, H \,|\end{array}NC_6H_5 =$$

$$C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}\diagup\end{array}NC_6H_5 + H_2O$$

da cui perciò si otterrebbe la trifeniltetraidropirazina.

Nelle condizioni in cui ho operato, si ha contemporaneamente la formazione, però in minore quantità, della difenaciletilendifenildiamina :

$$C_6H_6N\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown H \qquad\quad H \diagup\end{array}NC_6H_5 + 2C_6H_5COCH_2Br =$$

$$= C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2 \text{——————————} CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2COC_6H_5 \;\; C_6H_5COCH_2 \diagup\end{array}NC_6H_5 + 2HBr$$

Prodotti dell'azione del bromoacetofenone sull' etilendifenildiamina.

Per azione diretta delle due sostanze, ben secche, polverizzate, mescolate intimamente assieme e sottoposte all'azione del calore, si ebbe bensì verso 100^0 vivace reazione e forte sviluppo di acido bromidrico, ma dal prodotto ottenuto di color caffè cupo, non ho sinora isolato della sostanza ben cristallizzata e pura, eccetto che una certa quantità di etilendifenildiamina inalterata, che si trovava sotto forma di bromidrato.

L' acido bromidrico nascente, in questo come in altri casi consimili (1), intralcia probabilmente la reazione o ne altera i prodotti.

Ebbi migliori risultati, aggiungendo alla miscela dei due corpi, l' acetato di sodio anidro, nella quantità appunto necessaria per trattenere l'acido bromidrico che si sviluppava.

Impiegando due molecole di bromuro per una di base, come feci ordinariamente, si forma anche il derivato difenacilico dell' etilendifenildiamina, assieme alla base non ossigenata; unendo invece i due composti in quantità equimolecolari, non si ha più la formazione del difenacilderivato, ma si ottiene solamente più la trifeniltetraidropirazina.

Per accertarmi che l'acetato di sodio oltre che ritenere l' acido bromidrico, non funzionava anche da disidratante, in un'esperienza ho sostituito l'acetato col carbonato sodico secco, ottenendo *eguale risultato.*

Grammi 10 di etilendifenildiamina (2) (una molecola) si mescolarono con grammi 18,7 (due molecole) di bromoacetofenone e con grammi 7,5 di acetato sodico anidro. Si introdusse la miscela omogenea ben secca in palloncino a largo collo e si riscaldò a bagno d'olio per mezz' ora circa, elevando gradatamente la temperatura fino a 100^0. Già verso 60-70^0 avviene la reazione, notandosi nella massa fusa, gialla, la presenza di numerosi grumetti bianchi di bromuro di sodio. Dopo raffreddamento, solidificatasi, si triturò in mortaio con acqua e si lavò fino a completa eliminazione del bromuro. Il prodotto grezzo, polverulento, di color giallo-chiaro, si lascia digerire per 24 ore con 9-10 volte il suo peso di alcool concentrato. Questo sciolse la massima parte del bromacetofenone inalterato ed una sostanza resinosa che colorò l' alcool in giallo bruno; rimasero quasi al tutto indisciolti i prodotti cercati.

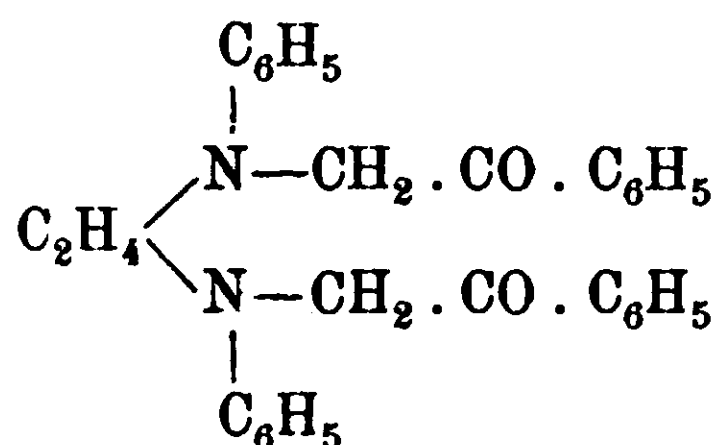
Eliminato l' alcool per filtrazione e lavata bene la sostanza con altro alcool ordinario, si liberò dalle ultime traccie di bromoacefenone sospendendola in acqua e riscaldando in larga capsula a bagno maria, finchè non si sentì più affatto l' odore penetrante

(1) Berichte XXII, p. 1778, 1784.

(2) L' etilendifenildiamina fu preparata col metodo di Morley e fondeva a 65^0.

del bromuro di fenacile. Si essiccò quindi completamente e poi si esaurì con etere; la parte maggiore, scioltasi, conteneva la base non ossigenata; la porzione minore, insolubile in etere, di color giallo-chiaro, circa gr. 2, era costituita dal difenacilderivato.

Difenaciletilendifenildiamina.

$$C_2H_4\left\langle\begin{array}{l} N(C_6H_5)-CH_2 . CO . C_6H_5 \\ N(C_6H_5)-CH_2 . CO . C_6H_5 \end{array}\right.$$

Si purificò lasciando digerire alla temperatura ordinaria con alcool concentrato, per 24 ore, la porzione insolubile in etere, separato per filtrazione l'alcool coloratosi in giallo-bruno, la parte indisciolta si cristallizzò alcune volte da una miscela di alcool e benzina. Si ottennero così degli aghetti prismatici gialli, fondenti a 170-172^0,5, che all'analisi diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2525 di sostanza fornirono gr. 0,7456 di CO_2 e 0,1437 gr. di H_2O.

II. gr. 0,2183 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a 20^0 ed a 738,5^{mm} di pressione barometrica.

Da cui si ha su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{30}H_{28}N_2O_2$
C =	80,53	—	80,35
H =	6,32	—	6,28
N =	—	6,40	6,28

La difenaciletilendifenildiamina da una miscela di alcool e benzina, cristallizza in minuti aghetti prismatici splendenti giallo-citrino; è quasi insolubile nell'alcool concentrato e nell' etere, sia a caldo che a freddo; notevolmente solubile nella benzina e nel cloroformio; molto nell'acido acetico specialmente all'ebollizione, con colorazione verde; poco solubile in solfuro di carbonio.

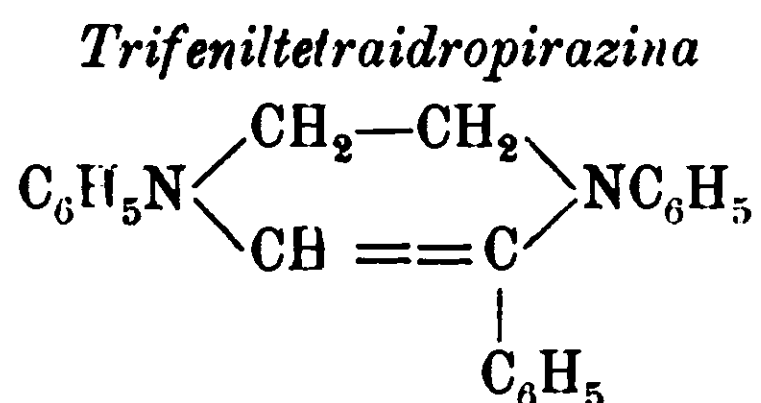
Fonde a 170-172^0 in goccia trasparente ranciata, però diventa cerosa già verso 166^0.

Da gr. 10 di etilendifenildiamina ebbi circa gr. 1,5 di questo derivato difenacilico puro.

La difenaciletilendifenildiamina non è decomposta dalla potassa acquosa; bollita con potassa alcoolica si decompone fornendo una sostanza rossa solubile in etere.

La sua soluzione benzino-alcoolica, non reagisce facilmente colla fenilidrazina. Alla soluzione acetica aggiungendo alcune goccio di fenilidrazina e riscaldando, si ottiene una bella colorazione verde smeraldo.

Trifeniltetraidropirazina

$$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH==C\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad C_6H_5$$

Dalla porzione solubile in etere, eliminato il solvente per distillazione, si ebbe un residuo giallognolo, cristallizzato, che costituiva il prodotto principale della reazione ed era la base soprascritta impura.

Fu purificata nel seguente modo: si replicò una o due volte il trattamento con etere a freddo, lasciando indisciolte le ultime porzioncine restie a passare in soluzione e che erano costituite da difenacilderivato. Distillato l' etere, si cristallizzò il residuo varie volte da una miscela di alcool o benzina (p. 9 alcool concentrato, p. 1 benzina), trattando con carbone animale, finchè si ottennero squamette esagonali splendenti, perfettamente bianche, fondenti in modo costante a 129-131°.

Fu necessario cristallizzare ripetutamente la sostanza, per depurarla da una materia gialla molto aderente, che passava nelle acque madri e che finora non ho ancor esaminata.

Questo composto, polverizzato, seccato sull'acido solforico e nel vuoto diede i seguenti risultati analitici (1):

(1) La determinazione del carbonio e idrogeno in questo composto si deve fare mescolando bene la sostanza coll'ossidante, poichè brucia assai difficilmente in modo completo. Dei dosaggi citati, i tre primi furono fatti in tubo a baionetta.

I. gr. 0,2017 di sostanza fornirono gr. 0,6272 di CO_2 e gr. 0,1295 di H_2O.

II. gr. 0,2030 di sostanza diedero gr. 0,6297 di CO_2 e gr. 0,1253 di H_2O.

III. gr. 0,2149 di sostanza fornirono gr. 0,6705 di CO_2 e gr. 0,1314 di H_2O.

IV. gr. 0,2558 di sostanza diedero gr. 0,7960 di CO_2 e gr. 0,1522 di H_2O.

V. gr. 0,2381 di sostanza fornirono cc. 18,5 di azoto a $16^0,5$ ed alla pressione di 753^{mm}.

VI. gr. 0,1455 di sostanza diedero cc. 11,7 di azoto a 18^0 ed a 736^{mm} di pressione barometrica.

VII. gr. 0,2609 di sostanza fornirono cc. 21,5 di azoto a 22^0 e $739,5^{mm}$ di pressione barometrica.

trovato	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C $^0/_0$ =	84,80	84,59	85,09	84,86	—	—	—
H $^0/_0$ =	7,13	6,85	6,7	6,63	—	—	—
N $^0/_0$ =	—	—	—	—	8,97	9,03	9,17

Facendo la media dei dati analitici ottenuti, si ha per questo composto la composizione centesimale seguente :

$$
\begin{aligned}
C\ ^0/_0 &= 84,83 \\
H\ ^0/_0 &= 6,82 \\
N\ ^0/_0 &= 9,05 \\
\hline
& \quad 100,07
\end{aligned}
$$

Da cui si deduce la formola $C_{22}H_{20}N_2$, che è quella appunto corrispondente alla trifeniltetraidropirazina, la cui composizione centesimale è :

$$
\begin{aligned}
C\ ^0/_0 &= 84,62 \\
H\ ^0/_0 &= 6,41 \\
N\ ^0/_0 &= 8,97 \\
\hline
& \quad 100,00
\end{aligned}
$$

La trifeniltetraidropirazina cristallizza molto bene. Dall' etere, in cui si scioglie a freddo, si può ottenere per lento svaporamento

in cristalli prismatici voluminosi, ben definiti, con riflessi azzurri. È solubile in alcool concentrato bollente da cui si deposita in isquamette esagonali iridescenti; solubilissima in benzina e cloroformio; nel solfuro di carbonio si scioglie con colorazione gialla.

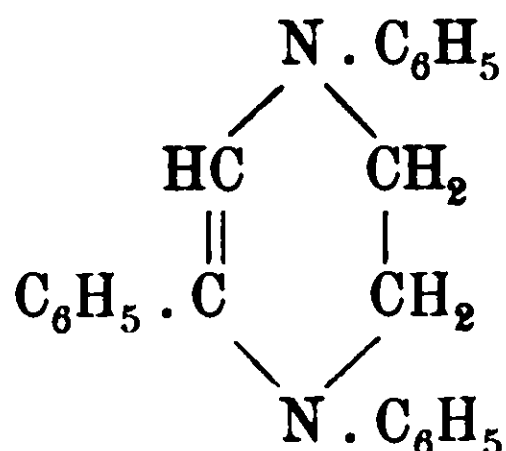
La soluzione eterea e la benzinica posseggono una bella fluorescenza azzurra.

Si scioglie nell' acido acetico concentrato con colorazione verde intensa, nell' acido cloridrico e nell' acido solforico concentrati, da cui riprecipita bianca per aggiunta di acqua.

Fonde a 130-131^0 (non corretta) in goccia limpida lievemente giallognola, che persiste lungo tempo trasparente nel tubetto.

Il cloruro mercurico, il nitrato d' argento, il cloruro d'oro sono ridotti dalla sua soluzione alcoolica; una goccia di cloruro ferrico versato nella soluzione alcoolica dà una colorazione verde fugace, che passa al giallo intenso.

Le proprietà indicate e il modo di formazione rendono assai probabile che il composto ottenuto dall' azione del bromoacetofenone sull'etilendifenildiamina, $C_{22}H_{20}N_2$, sia veramente la trifeniltetraidropirazina e si possa rappresentare col seguente schema :

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & N\,.\,C_6H_5 & & \\
 & / & & \backslash & \\
 & HC & & CH_2 & \\
 & \| & & | & \\
C_6H_5\,. & C & & CH_2 & \\
 & \backslash & & / & \\
 & & N\,.\,C_6H_5 & &
\end{array}
$$

Il suo ulteriore studio, nel quale sono occupato, varrà, spero, a meglio stabilirne la costituzione.

Come dal bromuro di fenacile si ha il derivato fenilico, così è probabilissimo, data l' analogia di comportamento di ottenere la metildifeniltetraidropirizina dal monocloroacetone ed etilendifenildiamina.

Torino. Laboratorio del Prof. Guareschi, R. Università. Luglio 1891.

Sul gruppo della canfora;

memoria I. di G. ODDO.

Introduzione.

Pochissime sostanze in chimica organica sono state tanto studiate e viceversa son così poco conosciute finora come quelle del gruppo della canfora. Il comportamento talvolta speciale rispetto ai reagenti ordinari, i varî casi d' isomeria nei loro derivati, che nessuna ipotesi emessa nell'evoluzione delle idee in chimica è valsa in ogni tempo ad abbracciare e concretare, la mancanza di notizie sui composti saturi e sui varî idruri a catena chiusa e parecchie altre cause assieme, hanno reso sempre difficile lo studio di questa classe importante di composti, che, legata come pare a quella più generale dei terpeni, è tra le più estese che la natura prepari.

Osservazioni di abili sperimentatori si sono smentite, poi successivamente confermate e così via, idee si sono accumulate ad idee: occorre quindi aver sott' occhio tutto il materiale grezzo di fatti e di concetti che si è accumulato finora affinchè la critica sorga spontanea e non dettata da preconcetto entusiasmo per un'ipotesi anzichè per un' altra.

Io ho raccolto assieme questo materiale studiando tutte le memorie originali (e son più di cinquecento !) che si sono pubblicate finora sul gruppo della canfora; ma non mi essendo possibile, per l'indole di questo periodico, poterlo pubblicare, mi limito ad esporre prima in pochi cenni lo sviluppo delle idee e in quadri sinottici l' insieme dei fatti che possono considerarsi stabiliti con certezza, per potere poi discutere le varie formolo di costituzione e proporne una nuova.

I.

Cenni storici.

È noto che la canfora ordinaria (destrogira) si trova in diversi alberi della famiglia delle laurinee, che crescono specialmente nel Giappone, nella Cina, a Giava, a Formosa etc.

Pare che dai Greci e dai Romani non sia stata conosciuta la canfora. Le notizie più antiche di essa si trovano nella letteratura orientale presso gli scrittori arabi ed appartengono al principio del secolo VI dell'era volgare (1).

Secondo Aëtios di Amida in Mesopotamia la Caphura era un medicinale prezioso. Assieme al muschio, all' ambra e al sandalo si trovò tra le ricchezze che nel 636 il califfo Omar predò nel saccheggio del palazzo Sassanidi sul Tigri e più tardi se ne fa menzione come prezioso regalo che i principi indiani offrivano ai signori della China (2).

Da queste notizie e dall' etimologia della parola si può dedurre facilmente che i primi ad introdurla in Europa come medicinale siano stati i Musulmani, al tempo in cui occuparono la Spagna, Malta, Sicilia....

Infatti la parola canfora (spagnuolo alcanfor o cánfora) deriva da kafūrun, che vale pianta odorosa. Dalla parola araba direttamente discende l' italiano antico cafora : dalla stessa, ma per la trafila dello spagnuolo (connesso direttamente con l'arabo alkafur) la voce moderna canfora (3).

La menzione più antica della canfora in Europa si trova in un " Ricettario „ dal titolo " Formule chemice et medicamentorum „ che il Prof. P. Giacosa di Torino (4) trovò nel 1886 nell'archivio capitolare d' Ivrea. A questo ricettario — ciò che è strano — si trova unita la scomunica che dal Vescovo Veremondo d' Ivrea fu lanciata contro il re Arduino per ordine del Papa, e poscia tosto levata; e forma anzi la parte principale del manoscritto. Probabilmente fu appiccicato l' uno all' altra per distrarre l' attenzione del lettore superficiale dalla scomunica e lasciar conservare un documento importante per quei tempi sotto apparenza benigna.

Il detto vescovo morì nell' anno 1010 e perciò quelle ricette mediche e chimiche debbono provvenire da tempo poco anteriore o posteriore all'anno 1000. L'autore — Petrus Magrus — indica la seguente ricetta (è la 15ª) come collirium ad oculos " Dracanti,

(1) Archiv. der, Pharm. 1886, 625.

(2) Roscoe und Schorlemmer — Organische Chemie 4, 1155.

(3) Sento il dovere di ringraziare sentitamente l' illustre Prof. Cocchia per le notizie che mi ha fornito sull'etimologia della voce canfora.

(4) Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino. Serie II, T. 37, (1886), p. 23.

Caphora, Calcacia, Caemedon cum aqua distempera fontanae ut stillicidiis. „

Circa la metà del secolo XII l'abadessa Hildegarda, del monte Ruprecht in Bingen, confusamente dice sulla canfora " Ganphora, scilicet gummi, puram frigiditatem in se habet, sed arbor de qua Ganphora sudat, acutam et mundam; et si quis homo ganphoram simplicem comederet et non temperatam cum his herbis, tunc ignis, qui in homine est, a frigore illius impeditur... „

Marco Polo nel suo viaggio arriva a conoscere le due canfore: l'ordinaria e il borneol. Preziosissima quest'ultima (veniva pesata con l'oro!)

Garcia de Orta nel 1653 narra che soltanto la canfora chinese veniva importata in Europa, poichè quella di Sumatra e di Borneo — il borneol — era cento volte più cara.

Più tardi Kämpfer, che visse nel Giappone dal 1690 al 1692, fa una distinzione netta tra le due canfore.

Nel 1675 Lemery ottiene l'acido canforico, ma lo confonde con la canfora.

Nel 1785 Kosegarten nella sua " Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt. Goettingen „ annunzia che la canfora trattata a lungo con acido nitrico può perdere il flogisto e dare una sostanza acida, dotata di proprietà particolari, simile all'acido ossalico.

Dörfurt nel 1793 confonde questo nuovo acido col benzoico.

Ma nel 1799 Bouillon-Lagrange e dopo lui Bucholz lo distinguono col nome di acido canforico e lo studiano.

Intanto all' ipotesi sul flogisto di Stahl, Lavoisier (1743-1794) oppone la nuova teorica della combustione, il principio generale che la materia non si distrugge e con l'introduzione della bilancia in chimica segna a questa scienza la via da seguire e fonda il dualismo.

Tra il secolo che muore e il nuovo che sorge Berthollet (1748-1822) conduce le manifestazioni dell'affinità ai principii della meccanica generale.

Dalla memorabile discussione tra Proust (1755-1826) e Berthollet durata dal 1801 al 1808 ne nasce il trionfo della legge delle proporzioni definite di Richter (1793).

Al principio di questo secolo (1801-1808) Dalton fissa la

legge delle proporzioni multiple, conferma e generalizza quella delle proporzioni definite e l'una e l'altra interpreta teoricamente con l'ipotesi atomica.

Davy, Gay-Lussac, Thénard e poi più specialmente Berzelius (1779-1848) estendono questi principii. Berzelius a proposito del dualismo rileva le analogie evidenti tra i composti organici e gli inorganici, che permettono d'introdurre in chimica organica le idee che dominavano in chimica minerale e a cui Liebig (1803-1851), Wöhler (1800-1882), Dumas, Laurent, Gerhardt (1816-1851) Piria... diedero nuovi impulsi e nuovo sviluppo.

Da questo tempo incomincia la serie, interrotta da principio, poi continua e sempre crescente, dei lavori sulla canfora e suoi derivati, lavori che possono valere quasi come indice dello sviluppo progressivo delle idee in chimica organica.

Difatti sino al 1837 circa i chimici si occupano principalmente a determinarne la formola grezza. Liebig nel 1832 pubblica il suo metodo per l'analisi elementare dei composti organici, Dumas nel 1834 stabilisce per la canfora la formola da tutti ora adottata $C_{10}H_{16}O$ e per il mentol $C_{10}H_{18}O$ e Malaguti per l'acido canforico nel 1837 quella $C_{10}H_{16}O_4$; però ritiene che quest' acido contenga una molecola di acqua e che la sua vera costituzione sia $C_{10}H_{14}O_3$.

Nel 1838 Dumas e Peligot dalla canfora per l'azione di Ph_2O_5 ricavano cimene e incominciano la discussione sulla natura intima della canfora.

Nel periodo che va da quest'anno al 1858 si può far menzione dei lavori di Claus (1) (1843) e Schweitzer sull'azione del Cl, Br e J sulla canfora. Con quest'ultimo ottengono carvacrol, allora di costituzione ignota. Si sa che in quei tempi dominavano le idee sui tipi e sui radicali di sostituzione di Dumas, Laurent e Gerhardt.

Inoltre son da ricordarsi i bei lavori di Biot (2) sul potere rotatorio e la scoperta fatta da Chautard e Dessaignes (3) nel 1853 della canfora di matricaria di potere rotatorio uguale ma contrario a quello delle laurinee.

Nel 1858 Berthelot (4) dimostra che il borneol è un alcool per-

(1) Journ. f. pract. Ch. **26**, 118 e **27**, 257.
(2) Ann. de Ch. et Phys.
(3) Compt. Rend. **37**, 166.
(4) Ann. de Ch. et Phys. **55**, 51.

chè dà eteri con gli acidi, considera la canfora come l'aldeide relativa e crede di ottenere l'acido corrispondente (il preteso acido canfinico). Dalla trementina prepara il canfene, da questa per ossidazione con acido cromico la canfora e dalla canfora per riduzione il borneol. Suppone quindi che relativamente alla funzione dell'ossigeno i composti della canfora formino una serie paragonabile a quella dell'alcool ordinario e dei suoi derivati:

Alcool canfolico	= borneol	$C_{10}H_{18}O$
Suo etere cloridrico		$C_{10}H_{17}Cl$
Aldeide canfolica	= canfora	$C_{10}H_{16}O$
Acido canfinico		$C_{10}H_{16}O_2$
" canforico		$C_{10}H_{16}O_4$
Canfene		$C_{16}H_{16}$

Ma nel 1864 Fittig e Tollens (1) dimostrano che l'ipotesi di Berthelot sulla funzione aldeidica dell'ossigeno della canfora era inammissibile:

1° perchè questa ossidata non dà il preteso acido canfinico $C_{10}H_{16}O_2$ di Berthelot, bensì acido canforico addizionando tre atomi di ossigeno;

2° perchè coi riduttori (amalgama di sodio in presenza di alcool ed acido acetico) non si trasforma in borneol.

3° perchè non si combina coi bisolfiti alcalini;

4° perchè trattando l'acido canforico con ioduro di fosforo e acqua non si forma l'acido canfinico.

Il 1865, anno in cui Kekulé pubblica la sua ipotesi sulla costizione dei composti aromatici, può segnarsi a ragione come il principio di un'era novella per la chimica. Già dallo stesso Kekulé nel 1855, seguendo il corso delle idee di Frankland, Kolbe e altri, svolte e concretate dal nostro Prof. Cannizzaro nel suo celebre " Sunto di un corso di filosofia chimica „ tenuto nel 1858, era stata fissata la tetraatomicità del carbonio. Da quell'anno, come in tutte le questioni sulla struttura intima dei composti organici, lo studio intorno alla canfora incomincia ad acquistare un'osten-

(1) Ann. Ch. Pharm. 129, 371.

sione prodigiosa e incomincia a crearsi la lunga serie di ipotesi sulla costituzione, ipotesi le quali se sono state di stimolo, come suol sempre avvenire, a nuove ricerche, si sono dimostrate però tutte insufficienti a spiegare e concretare i numerosi risultati sperimentali che si son mano mano accumulati.

Nel 1868 Weyl (1) riducendo l' acido canforico con HI dice di ottenere un idrocarburo C_9H_{18} e CO_2 e crede perciò che l' acido canforico sia un acido chetonico idrossilato a catena chiusa: $C_9H_{14}O . OH . COOH$. Dall' azione dell' HI sulla canfora ricava tre idrocarburi: $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ e un terzo impuro, i quali ossidati gli forniscono acido uvitinico e forse anche — dice l' a. — trimesinico e mesitilenico. Per questi risultati ritiene che la molecola della canfora sia costituita da una catena chiusa con tre catene laterali disposte in ordine simmetrico.

Nel 1869 Berthelot (2) crede l' acido canforico un composto di acido formico e di un'aldeide.

Nel 1870 V. Meyer (3) combatte l' ipotesi di Weyl sull' acido canforico e crede all'esistenza di due carbossili:

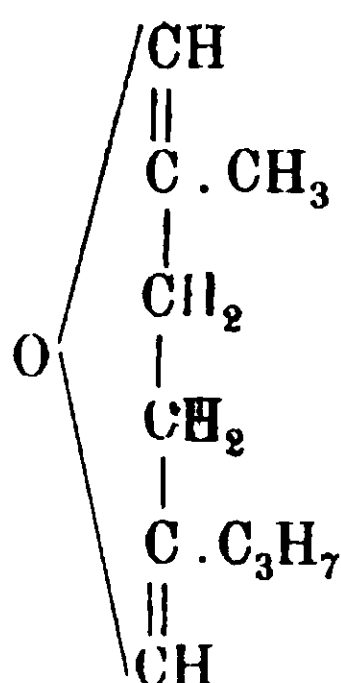
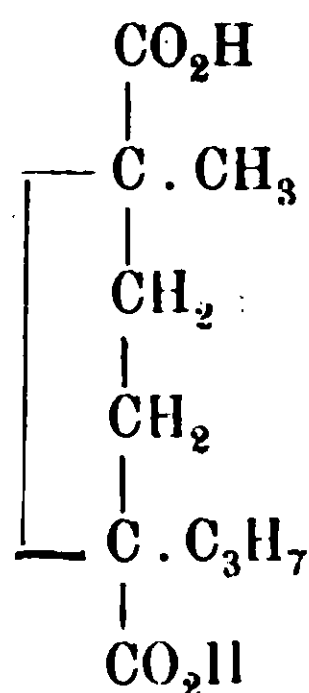
1° perchè secondo l' esperienza di Moitessier (4), che egli ripete, distillando canforato di rame si ottiene l'idrocarburo $C_{10}H_{16}$ e CO_2 va via;

2° perchè per l'azione dell'H nascente (da amalgama di sodio e acqua) l'acido resta inalterato;

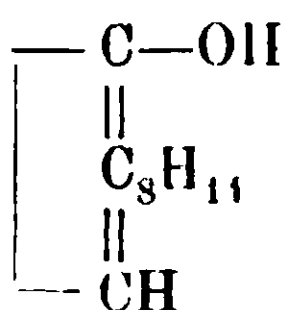
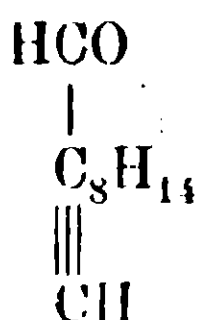
3° perchè il cloruro di acetile non agisce sul suo etere etilico neutro.

Ammette che nella molecola della canfora, poichè con i disidratanti fornisce cimene, ci siano le catene laterali $—C_3H_7$ e $—CH_3$

(1) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1868, 94.
(2) Bull. soc. ch. [2] 11, 98.
(3) Ber. d deut. ch. Ges. 1870, 116.
(4) Jahresber. d. Ch. 1866, 410.

e per il primo propone formolo di costituzioni, che sono le seguenti:

canfora acido canforico

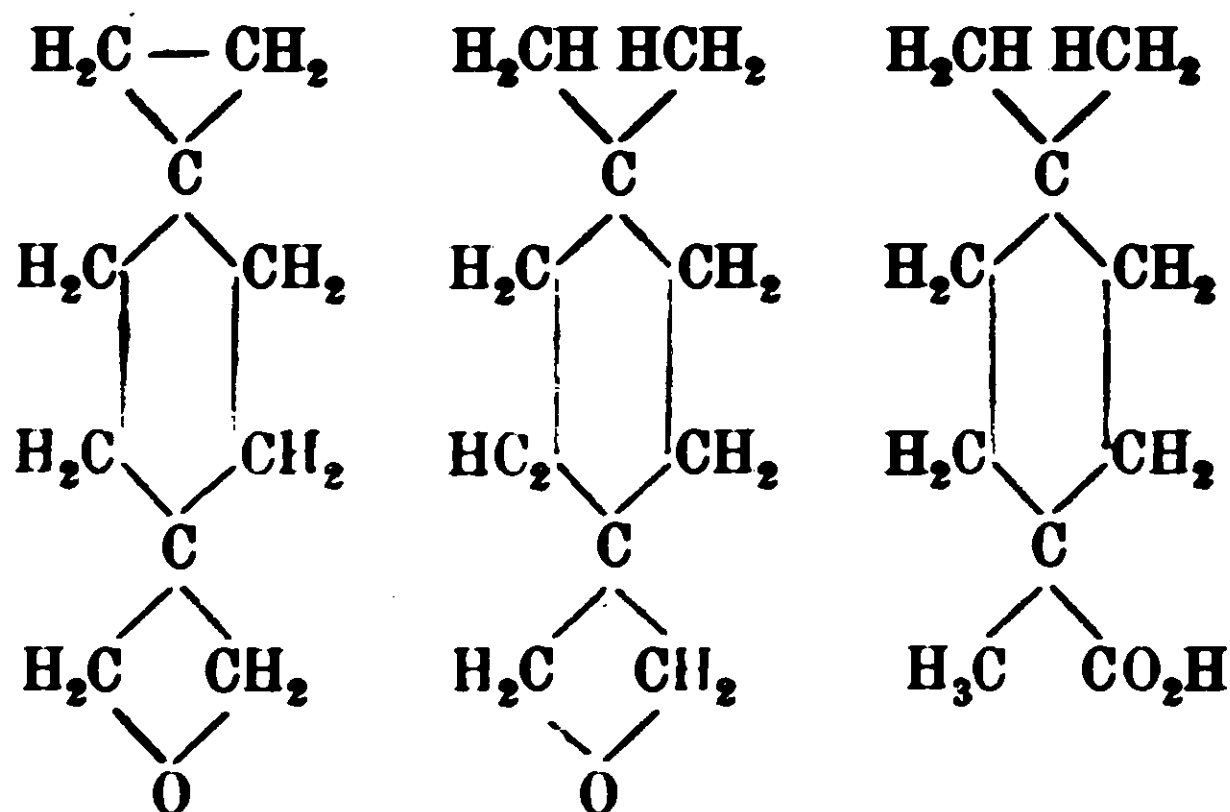
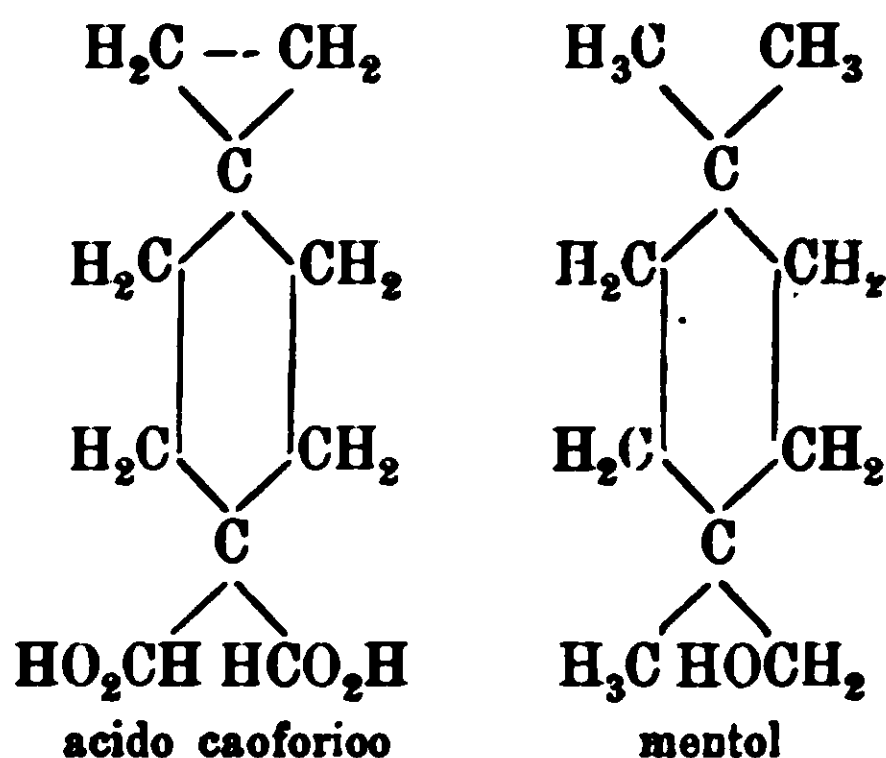
Discute e rigetta le altre due:

$$\begin{array}{l} HCO \\ \vert \\ C_8H_{14} \\ \vert\vert\vert \\ CH \end{array} \qquad \begin{array}{l} —C—OH \\ \quad \vert\vert \\ \quad C_8H_{14} \\ \quad \vert\vert \\ —CH \end{array}$$

canfora

Però da una propria pubblicazione posteriore (1) oltre che dai numerosi lavori eseguiti nel suo laboratorio risulta ch'egli ha rigettato l'opinione che l'ossigeno della canfora sia a funzione di anidride.

Nel 1870 Hlasiwetz (2) avendo ottenuto dall' acido canforico fuso con potassa l'acido pimelinico, richiamando l'attenzione sulla sodiocanfora, preparata da Baubigny nel 1866 (3), e la pretesa

(1) Ber. d. deut. ch. Ges. **19**, 1613.
(2) Ber. d. deut. chem. Ges. 1870, 539.
(3) Comp. Rend. **63**, 221.

sintesi di un terpene partendo dal diamilene fatta da Bauer, propone i seguenti schemi:

```
  H2C — CH2        H2CH HCH2        H2CH HCH2
    \   /            \   /            \   /
      C                C                C
    /   \            /   \            /   \
H2C       CH2    H2C       CH2    H2C       CH2
 |         |      |         |      |         |
H2C       CH2    HC2       CH2    H2C       CH2
    \   /            \   /            \   /
      C                C                C
    /   \            /   \            /   \
  H2C  CH2         H2C  CH2         H3C  CO2H
    \   /            \   /
      O                O
   canfora          borneol       acido canfolico
```

```
  H2C — CH2            H3C   CH3
    \   /                \   /
      C                    C
    /   \                /   \
H2C       CH2        H2C       CH2
 |         |          |         |
H2C       CH2        H2C       CH2
    \   /                \   /
      C                    C
    /   \                /   \
HO2CH  HCO2H          H3C  HOCH2
acido canforico          mentol
```

In cui sono evidenti i nuovi aggruppamenti atomici inverosimili. Egli stesso però nell'anno successivo le ritiene insufficienti (1).

Dal 1871 al 1877 Wreden (2) in parecchi lavori accurati ed importanti dimostra che l'acido canforico fornisce in condizioni speciali tetraidro- ed essaidroisoxilene e considera perciò come un fatto definito ch'esso sia un acido tetraidroisoxilenbicarbonico. Ottiene inoltre gli acidi mesocanforico e canfanico isomeri del canforico ordinario.

Kachler (3) nel 1871 incomincia a pubblicare la serie numerosa dei suoi lavori sul gruppo della canfora, che con una costanza rara,

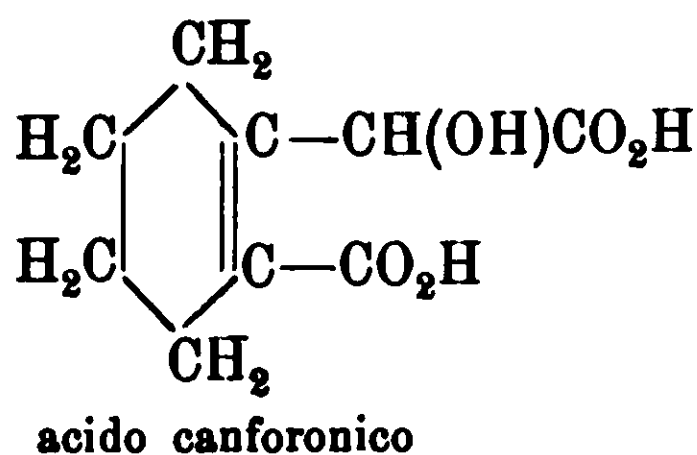
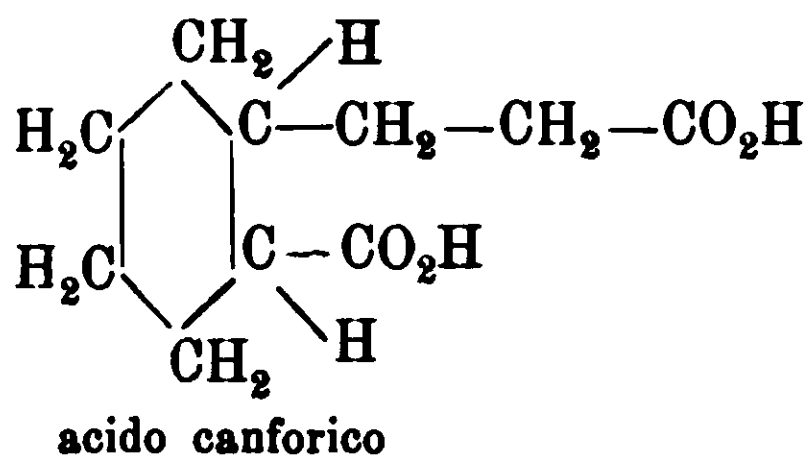
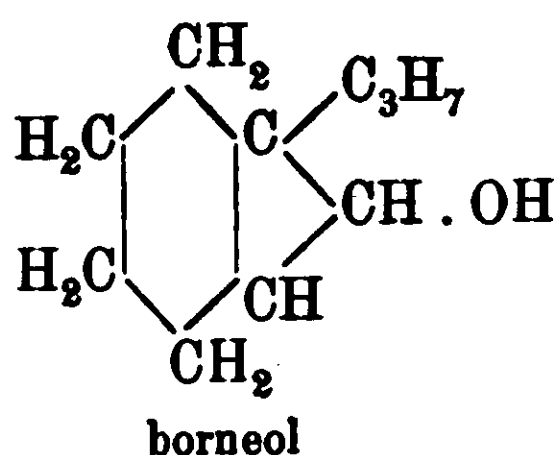
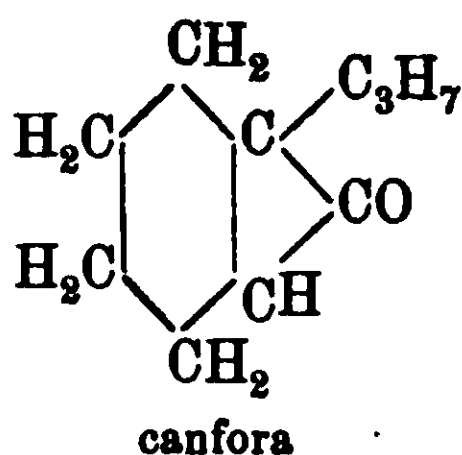
(1) Ber. d. deut. ch. Ges. 1871, 383.

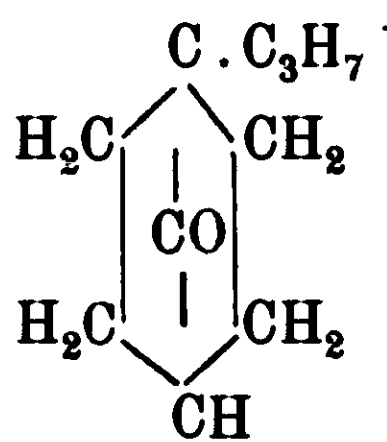
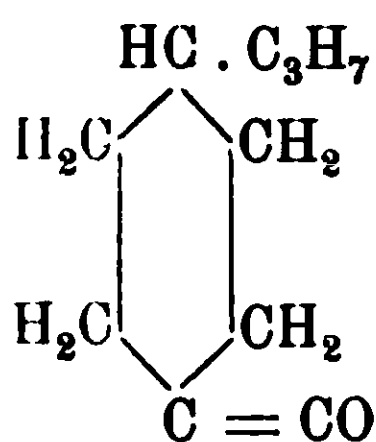
(2) Ann. d. Ch. **163**, 323; **187**, 153 e Ber. d. deut. ch. Ges. 1872, 608 e 1873, 565.

(3) Ann. Ch. Pharm.; Ann. der. Ch.; Ber. d. deut. ch. Ges.; Monat. f. Ch.

tanto più dopo i risultati non sempre felici ottenuti, continua sino al 1889. Nel 1872 considera la canfora come l'acetone di un acido propilessilenbicarbonico, fondandosi principalmente sulla pretesa instabilità nella molecola di un radicale $>CO$, e dà le seguenti formole di costituzione:

```
      CH2   C3H7                    CH2   C3H7
 H2C /  \ C /                  H2C /  \ C /
    |    |   \                    |    |   \
    |    |    > CO                |    |    > CH . OH
    |    |   /                    |    |   /
 H2C \  / CH                   H2C \  / CH
      CH2                           CH2
    canfora                       borneol

      CH2 / H                             CH2
 H2C /  \ C — CH2 — CH2 — CO2H    H2C /  \ C — CH(OH)CO2H
    |    |                           |    ||
 H2C \   | C — CO2H               H2C \   || C — CO2H
      \ /  \                           \ /
      CH2   H                          CH2
   acido canforico                 acido canforonico
```

discutendo e rigettando le altre due:

```
      HC . C3H7                C . C3H7
 H2C /   \ CH2            H2C /  \ CH2
    |     |                  |  |  |
    |     |                  |  CO |
    |     |                  |  |  |
 H2C \   / CH2            H2C \  / CH2
      C = CO                  CH
```

Ma nel 1880 (1) in un lavoro pubblicato in compagnia con Spitzer non crede più che l'ossigeno della canfora abbia funzione chetonica, bensì di anidride.

Nel 1873 Kekulè (2) tenendo di mira la formazione del cimene per l'azione di varii agenti disidratanti sulla canfora, dell'acido canfolico per l'azione degli alcali, dell'acido canforico per semplice addizione di tre atomi di ossigeno e del borneol (che funziona

(1) Ann. d. Ch. **200**, 340.

(2) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1873 929.

da alcool) per riduzione, ritiene la canfora come un acetone del tetraidrocimene e propone le formole:

C_3H_7 — CH ; H_2C — CH_2 ; HC = ; CO ; $C.CH_3$

canfora

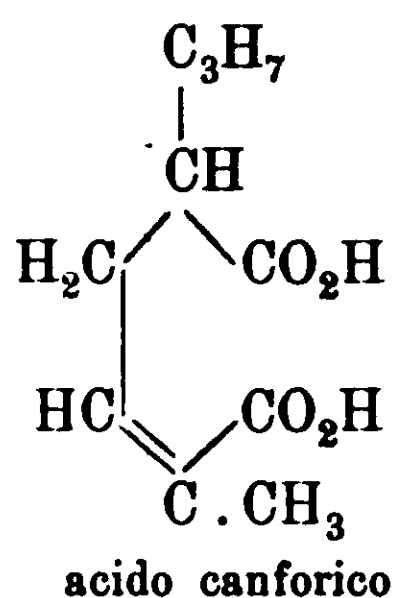
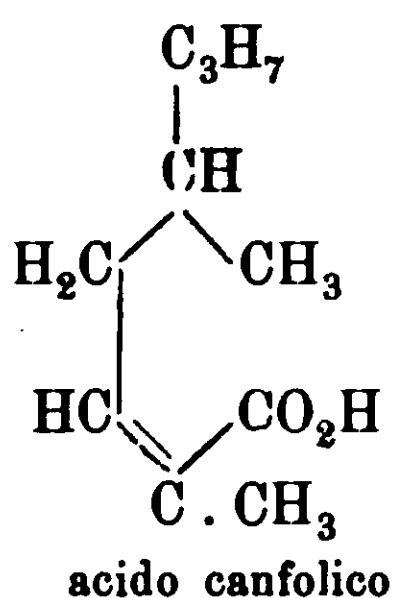
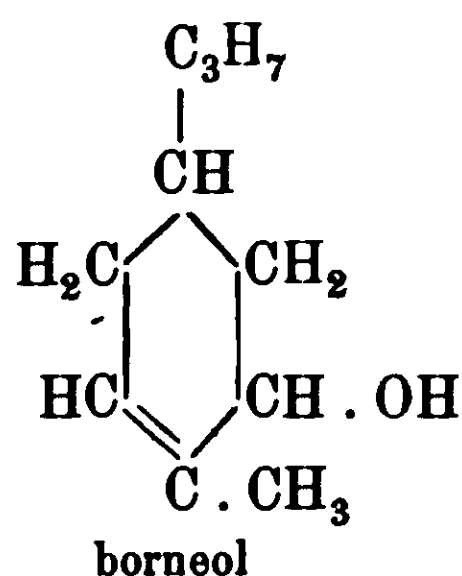
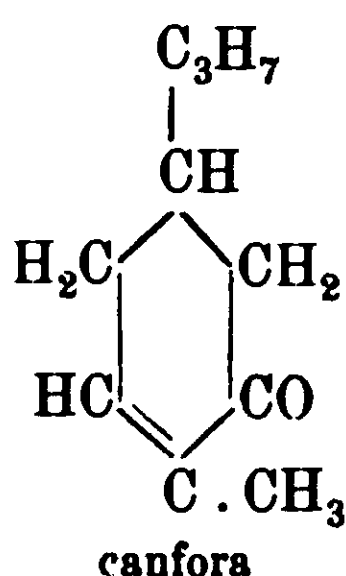
C_3H_7 — CH ; H_2C — CH_2 ; HC = ; $CH.OH$; $C.CH_3$

borneol

C_3H_7 — CH ; H_2C — CH_3 ; HC = ; CO_2H ; $C.CH_3$

acido canfolico

C_3H_7 — CH ; H_2C — CO_2H ; HC = ; CO_2H ; $C.CH_3$

acido canforico

La maggior parte dei chimici che si sono occupati successivamente del gruppo della canfora hanno adottato queste formole, le quali trovarono subito conferma nella scoperta della costituzione del carvacrol (ottenuto dalla canfora per l' azione del jodio) con la quale venne stabilita la posizione orto dell' ossigeno rispetto al $—CH_3$, fatta lo stesso anno da Fleischer e Kekulè (1), e nel metodo di preparazione del cimene dalla canfora, pubblicato dal Prof. Paternò (2), col quale da Cg. 3 di canfora si riesce ad ottenere in due giorni Cg. 1 di cimene p. e. 175-178° e in molti altri fatti.

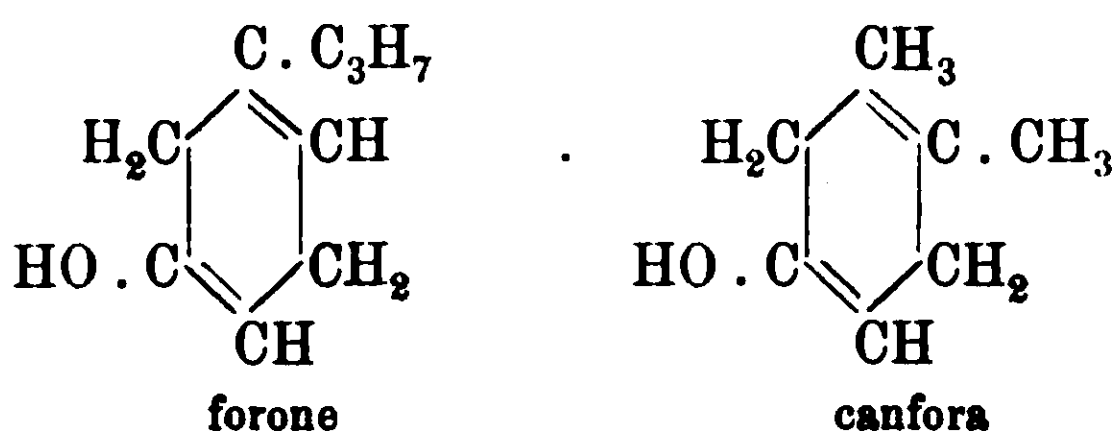
Bisogna però dire fin da ora che a quei tempi non si attribuiva alcuna importanza ad altri idrocarburi, che pure si ottenevano dalla canfora e si ritenevano soltanto come prodotti di decomposizione secondaria.

Nel 1874 Berthelot (3) annovera la canfora nella classe degli acetoni a due radicali bivalenti: $(C_5H_8 . C_4H_8)CO$.

(1) Ber. d. deut. Ges. 1873, 934.
(2) Gazz. chim. ital. 4, 116.
(3) Compt. Rend. 79, 1093.

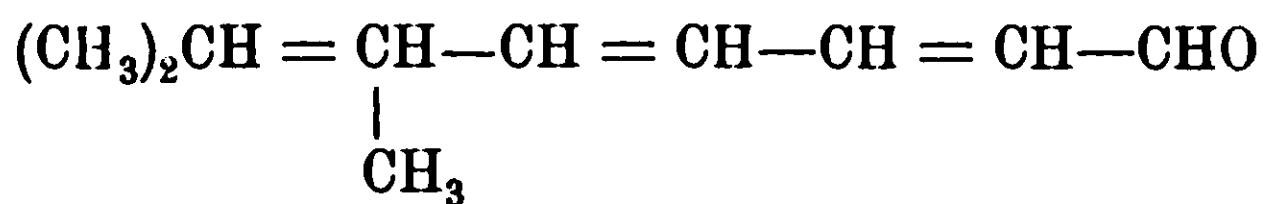
Nel 1875 Le Bel e Van't Hoff pubblicano le loro speculazioni sulla chimica nello spazio. Però quantunque nel gruppo della canfora esistessero già allora parecchi fatti che non si potevano spiegare con la chimica nel piano, come per es. i casi d' isomeria fisica delle canfore, dei borneoli e degli acidi canforici, pure vedremo che queste idee di stereochimica incominciano ad avere applicazione nel gruppo della canfora in tempo molto recente.

Nel 1875 Blanshard (1) considera la canfora come fenolo con le catene CH_3 e C_3H_7 in posizione orto tra loro:

```
          C . C3H7                        CH3
     H2C /  \\ CH        .        H2C /  \\ C . CH3
        |      |                     |      |
  HO . C \\  / CH2             HO . C \\  / CH2
           CH                            CH
         forone                        canfora
```

Il solo criterio da cui parte è una ipotetica costituzione del forone che si ottiene dalla canfora.

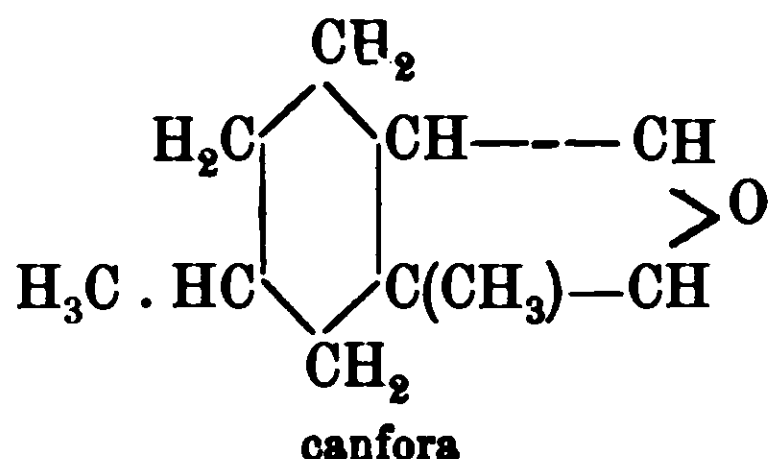
Costretto dalla quantità delle ipotesi nel campo teorico io non posso quì che accennare semplicemente per brevità la serie dei bei lavori di Montgolfier (2), pubblicati dal 1876 al 1879, sui varii borneoli isomeri.

Nel 1878 Flawitzky (3) propone per la canfora una formola a catena aperta, con varii metili aggrappati alla molecola:

```
(CH3)2CH = CH—CH = CH—CH = CH—CHO
           |
           CH3
```

e ciò per la facile formazione di prodotti metilati nella decomposizione della canfora. (Questa formola fu adottata da Etard nel supplemento del dizionario di Wurtz). Formolo simili immagina per i terpeni.

(1) Chem. News **31**, 111.
(2) Bull. soc. chim.
(3) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1878, 434 corrisp.

Armstrong (1) nel 1878 propone per la canfora il seguente schema:

```
        CH2
   H2C/  \CH----CH
     |    |       >O
H3C.HC\  /C(CH3)—CH
        CH2
```

canfora

che spiega, secondo lui, 1° perchè la canfora addizionando semplicemente tre atomi di ossigeno diventi acido canforico; 2° la facile formazione dell'anidride canforica dovuta alla vicinanza dei due carbossili nella molecola; 3° che l'acido canforico sia un derivato del metaxilene. Attribuisce a trasposizioni molecolari la formazione del cimene e di tutti gli altri derivati propilici.

Ma nel 1883 (2) ripetendo in compagnia con Miller lo studio sull'azione $ZnCl_2$, I, Ph_2O_5 e Ph_2S_5 sulla canfora ottiene:

1° per l'azione del $ZnCl_2$: canforone $C_9H_{14}O$, carvacrol e come prodotti principali m-cimene (= m-isopropilmetilbenzina), dimetiletiibenzina 1 : 2 : 4 e inoltre una discreta quantità di tetrametilbenzina;

2° per l'azione dell' jodio: nessuna traccia di cimene ordinario, bensì carvacrol, un idrocarburo saturo $C_{10}H_{20}$ (come prodotti principali) e inoltre dimetiletilbenzina p. e. 189° e tetrametilbenzina 1 : 2 : 3 : 5;

3° per l'azione di Ph_2O_5 paracimene;

4° per l'azione di Ph_2S_5 oltre a cimene (prodotto principale) una discreta quantità di metacimene (ch'era stato già constatato da P. Spica nel 1882 (3)), tetrametilbenzina, tracce di altri omologhi superiori della benzina e 1 % dell'idrocarburo saturo $C_{10}H_{20}$.

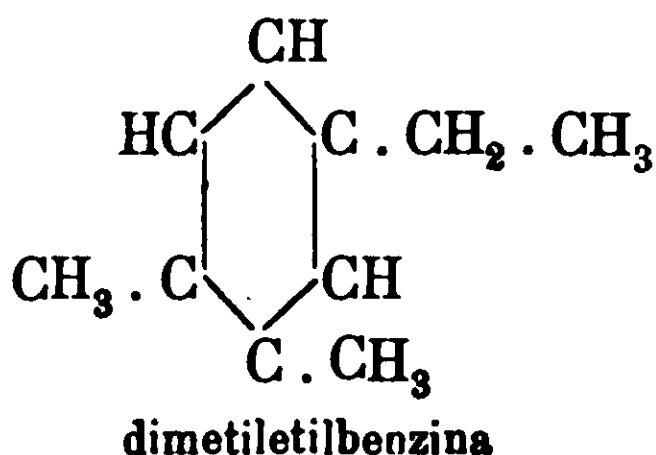
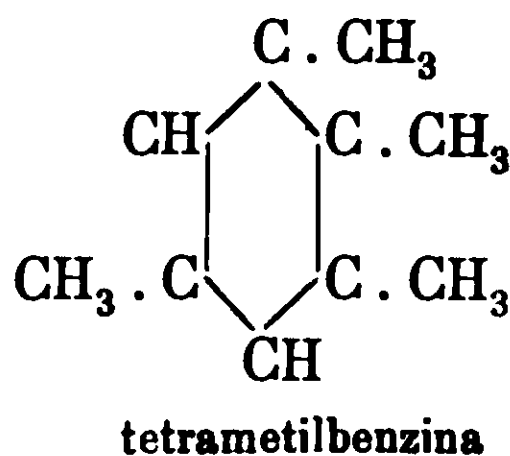
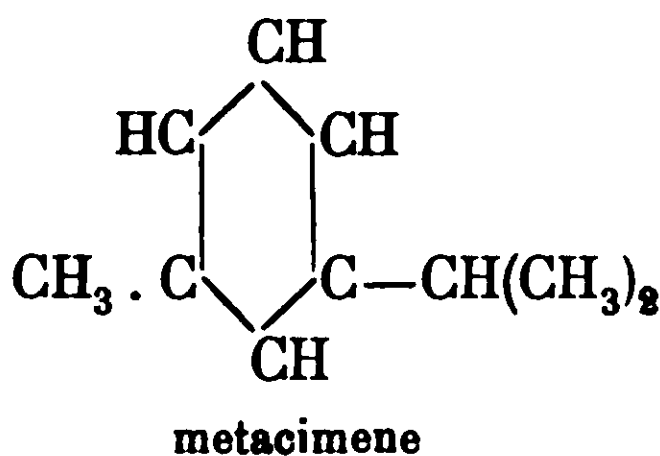
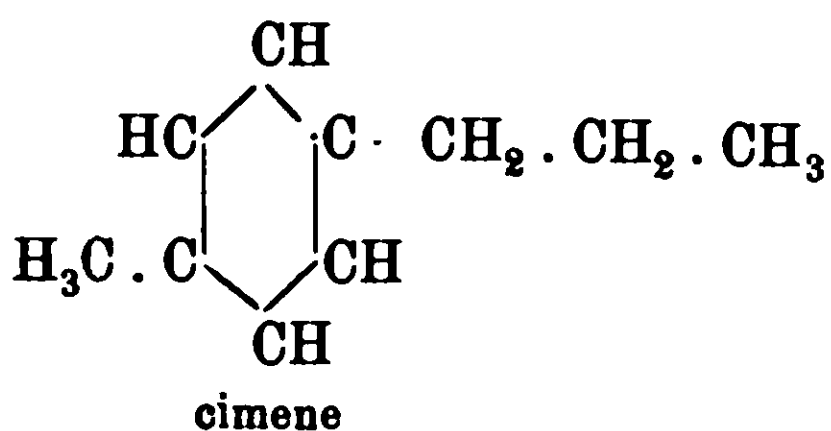
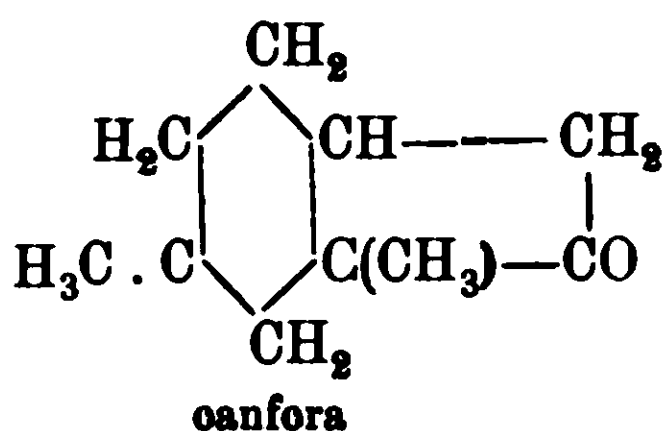
Per questi risultati crede insufficiente la formola data dal Kekulè, e, modificando quella da lui proposta con l'attribuire all'ossigeno la funzione chetonica, perchè già dal Nägeli (4) lo stesso anno era

(1) Ber. d. deut. ch. Ges. 1878, 1698.
(2) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1883, 2255.
(3) Gazz. chim. it. 12, 482 e 543.
(4) Ber. d. deut. ch. Ges. 1883, 494.

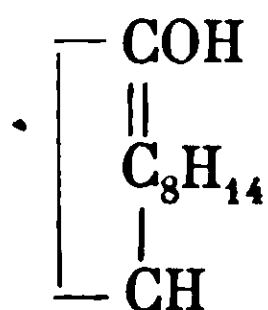
stata preparata la canferossima, propone la seguente formola e la mette in relazione con quella degl'idrocarburi che si formano:

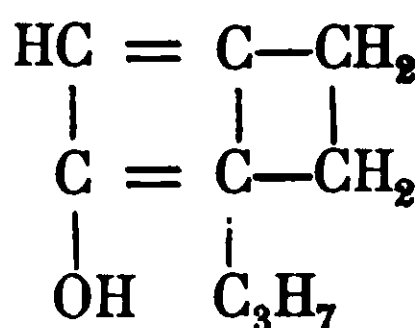
```
          CH2                                CH
        /    \                             /    \
   H2C          CH——— CH2              HC          C · CH2 . CH2 . CH3
    |           |       |               |          |
H3C . C          C(CH3)—CO          H3C . C          CH
        \    /                             \    /
          CH2                                CH
        canfora                            cimene

          CH                                 C . CH3
        /    \                             /    \
    HC          CH                      CH          C . CH3
    |           |                       |           |
CH3 . C          C—CH(CH3)2         CH3 . C          C . CH3
        \    /                             \    /
          CH                                 CH
      metacimene                        tetrametilbenzina

                         CH
                       /    \
                   HC          C . CH2 . CH3
                   |           |
               CH3 . C          CH
                       \    /
                        C . CH3
                  dimetiletilbenzina
```

Ritiene tuttavia provvisorio questo schema, perchè, secondo lui, è ancora da studiarsi la posizione dell'ossigeno nella molecola.

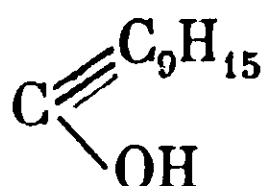
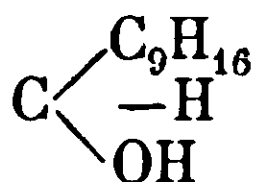
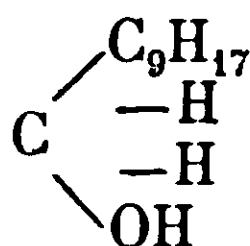
Ballo nel 1879 (1) avendo ottenuto nell'ossidazione della canfora con miscuglio cromico assieme a CO_2 ed acido acetico l'acido adipinico, riferendosi ad una delle tre formolo date da V. Meyer (2) per la canfora:

```
 ┌— COH
 |   ||
 |   C8H14
 |   |
 └— CH
```

considera questa come alcool terziario della costituzione:

```
HC  =  C—CH2
|      |   |
C   =  C—CH2
|      |
OH     C3H7
```

(1) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1879, 1597.

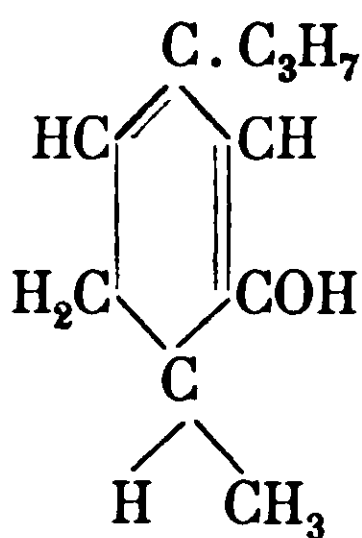
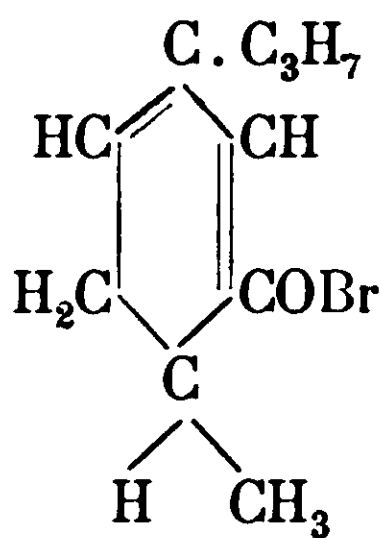
(2) V. avanti.

il borneol come l'alcool secondario ed il mentol come l'alcool primarie corrispondenti :

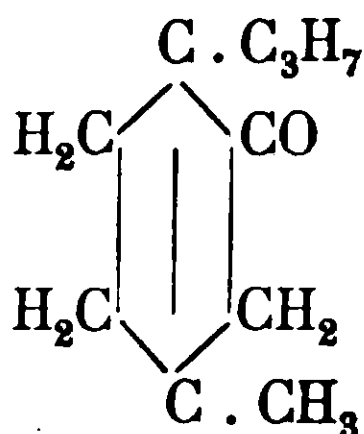
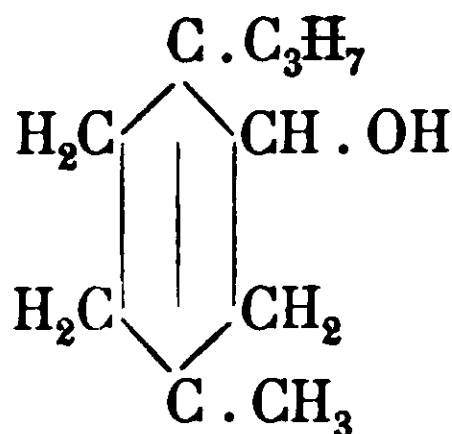
$$C \begin{cases} \equiv C_9H_{15} \\ -OH \end{cases} \qquad C \begin{cases} -C_9H_{16} \\ -H \\ -OH \end{cases} \qquad C \begin{cases} -C_9H_{17} \\ -H \\ -H \\ -OH \end{cases}$$

canfora borneol mentol

Nel 1881 (1) ammette per l'acido canforico la formola data da V. Meyer e ne tenta invano la sintesi.

R. Schiff nel 1880 (2) modifica la formola di Kekulè affinchè nella molecola ci sia un atomo di carbonio asimmetrico. Ammette inoltre che l' ossigeno sia di natura fenolica e perciò anche un secondo doppio legame nel nucleo benzinico :

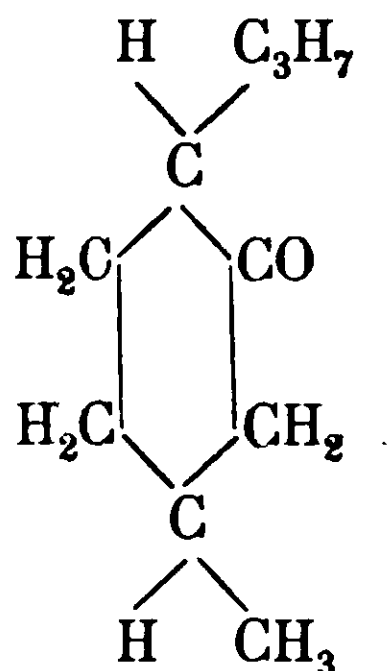
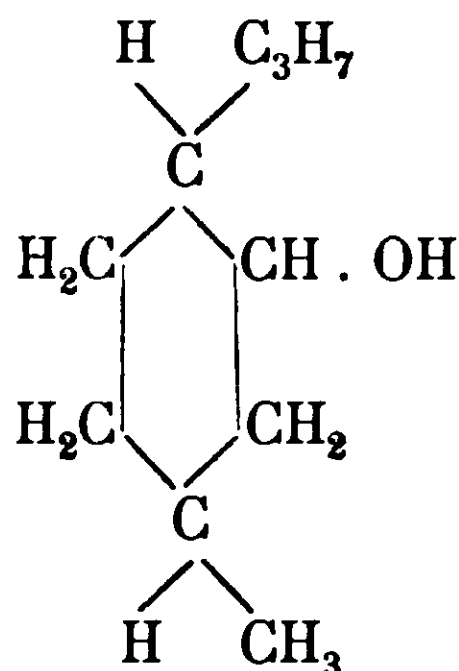
$$\begin{array}{ccc} & C.C_3H_7 & \\ HC & & CH \\ H_2C & & COH \\ & C & \\ H & & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C.C_3H_7 & \\ HC & & CH \\ H_2C & & COBr \\ & C & \\ H & & CH_3 \end{array}$$

canfora bromocanfora

Similmente Kanonnikow nei 1883, in seguito allo studio sulla refrazione molecolare nel gruppo della canfora, applicando le leggi di Brühl, modifica gli schemi di Kekulè, ammettendo che nell' acido canforico e nella bromocanfora vi sia un solo doppio legame, e non ve ne sia alcuno nella canfora, etilcanfora, mentol e borneol :

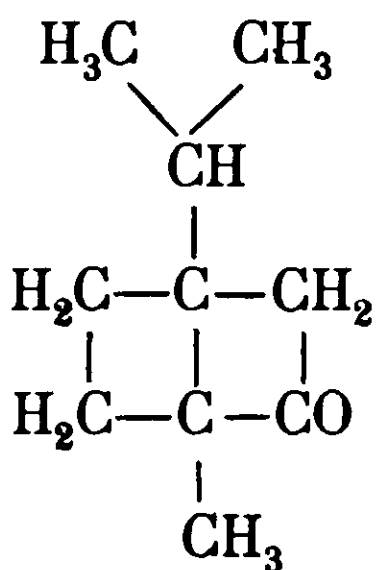
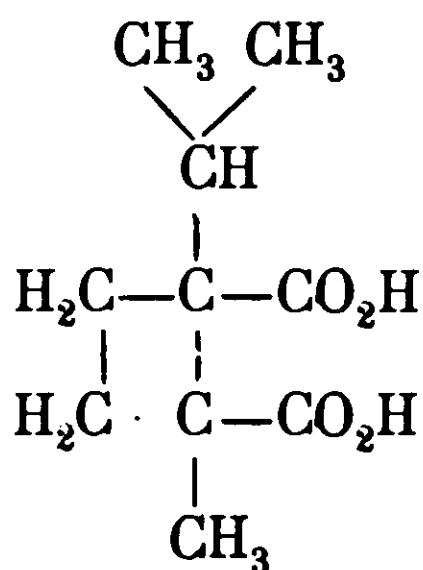
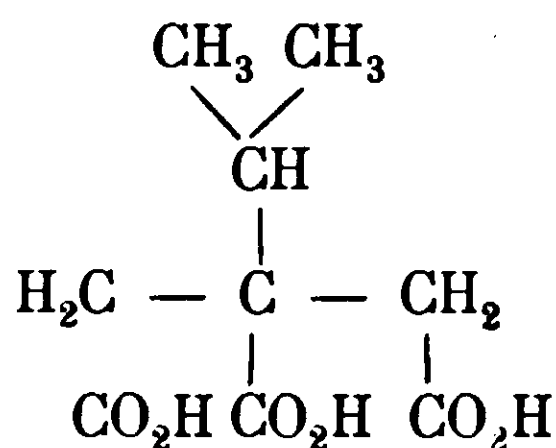
$$\begin{array}{ccc} & C.C_3H_7 & \\ H_2C & & CO \\ H_2C & & CH_2 \\ & C.CH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C.C_3H_7 & \\ H_2C & & CH.OH \\ H_2C & & CH_2 \\ & C.CH_3 & \end{array}$$

canfora borneol

(1) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1881, 387.

(2) Gazz. ch. ital. 1880, 332.

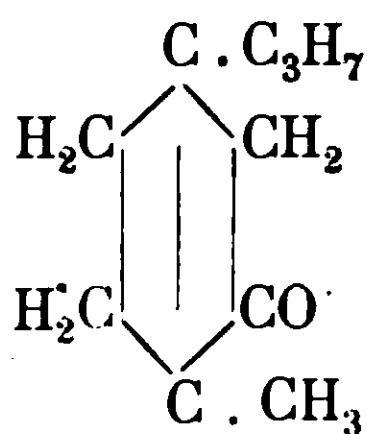
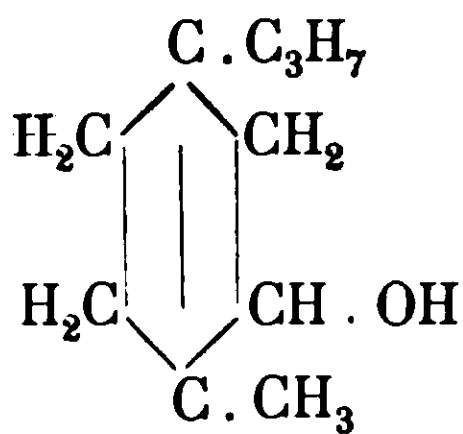
$$
\begin{array}{ccc}
 & H \quad C_3H_7 & \\
 & \diagdown\,\diagup & \\
 & C & \\
H_2C & & CO \\
| & & | \\
H_2C & & CH_2 \\
 & C & \\
 & \diagup\,\diagdown & \\
 & H \quad CH_3 &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
 & H \quad C_3H_7 & \\
 & \diagdown\,\diagup & \\
 & C & \\
H_2C & & CH\,.\,OH \\
| & & | \\
H_2C & & CH_2 \\
 & C & \\
 & \diagup\,\diagdown & \\
 & H \quad CH_3 &
\end{array}
$$

mentone — **mentol**

Ed anche Bredt (1) nel 1884, ripetendo il lavoro sull' acido canforonico di Kachler, modifica le formolo di Kekulè in questo modo:

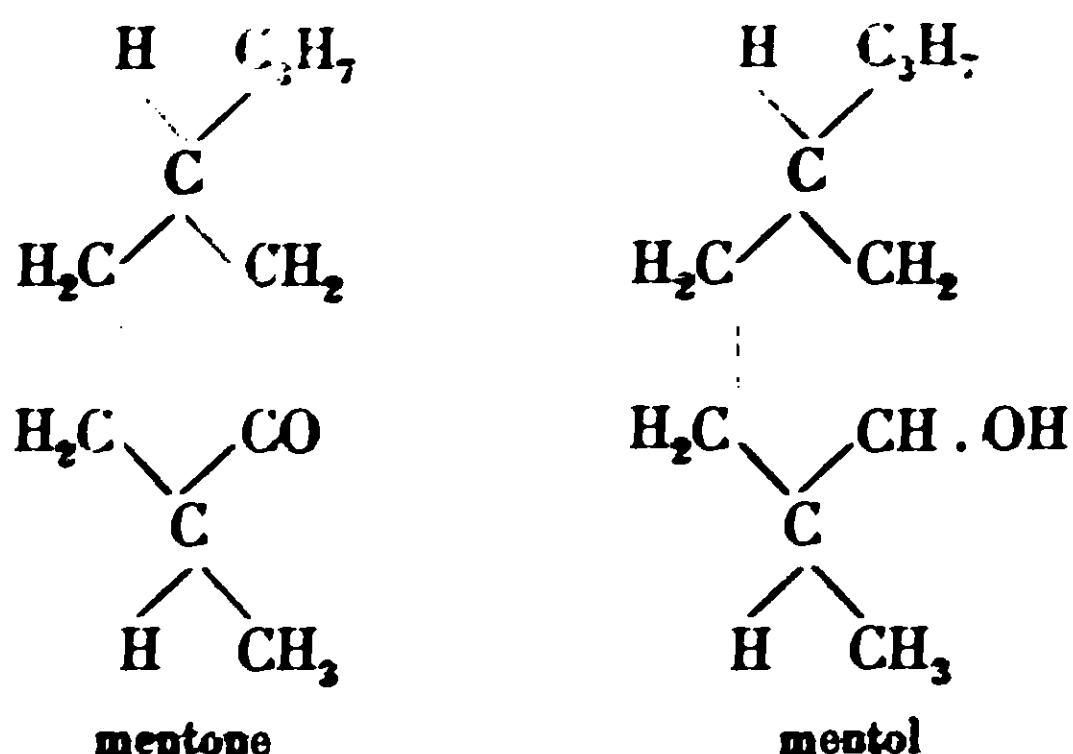
$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown\,\diagup \\
CH \\
| \\
H_2C-C-CH_2 \\
|\qquad|\qquad| \\
H_2C-C-CO \\
| \\
CH_3
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown\,\diagup \\
CH \\
| \\
H_2C-C-CO_2H \\
|\qquad| \\
H_2C \quad C-CO_2H \\
| \\
CH_3
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown\,\diagup \\
CH \\
| \\
H_2C - C - CH_2 \\
|\qquad|\qquad| \\
CO_2H \; CO_2H \; CO_2H
\end{array}
$$

canfora — **acido canforico** — **acido canforonico**

formolo adottate da Brühl (2) nel 1888 con considerazioni che si riferiscono alla refrazione molecolare.

Intanto poichè da Atkinson e Yoshida (3) nel 1882 era stato ottenuto il mentono e dimostrato che questo sta al mentol come la canfora al borneol per la funzione dell' ossigeno, Brühl mostra le relazioni fra i quattro corpi con le formolo:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C\,.\,C_3H_7 & \\
H_2C & & CH_2 \\
| & \| & | \\
H_2C & & CO \\
 & C\,.\,CH_3 &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
 & C\,.\,C_3H_7 & \\
H_2C & & CH_2 \\
| & \| & | \\
H_2C & & CH\,.\,OH \\
 & C\,.\,CH_3 &
\end{array}
$$

canfora — **borneol**

(1) Ann. d. Ch. **226**, 249.
(2) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1888, 457.
(3) Ch. Soc. I. **41**, 49.

```
  H   C3H7              H   C3H7
    \ /                   \ /
     C                     C
    / \                   / \
 H2C   CH2             H2C   CH2
                        |
 H2C   CO              H2C   CH.OH
    \ /                   \ /
     C                     C
    / \                   / \
   H   CH3               H   CH3
  mentone               mentol
```

che mette in rapporto con quelle che propone per altri isomeri.

Nel 1887 Leuckart (1) enuncia l' idea che sebbene l'ossigeno della canfora sia di funzione chetonica, pure in condizioni speciali per tautomeria possa diventar di funzione fenolica (sodiocanfora) per la presenza di un atomo di idrogeno labile. Questa ipotesi in seguito vien dimostrata sperimentalmente nel gruppo della canfora da Cazeneuve (2) col passaggio tautomerico dell' α-nitrocanfora in canfonitrofenol.

Baeyer nel 1888 pubblica la sua prima splendida memoria sulla costituzione della benzina e degli acidi idroftalici, che dà un grande impulso alle speculazioni nella stereochimica.

Difatti nel gruppo della canfora l'anno successivo Beckmann (3) studia in un modo che merita di esser letto il comportamento fisico-chimico dei mentoni e dei mentol, lo mette in relazione con quello delle canfore e dei borneoli, ed interpreta con molto acume i risultati sperimentali a cui perviene con considerazioni e figure stereochimiche. Non mi essendo concesso, per la brevità che mi sono

(1) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1887, 104.

(2) Bull. Soc. ch. [2] **31**, 243 e **417**, 422, **467**, 469 e 471.

(3) Ann. d. Ch. **250**, 322.

imposto, estendermi a lungo su questo lavoro, riporto soltanto gli schemi che egli propone, riferendoli al piano:

H C_3H_7
C
H H C C H H
OC C H H
C
H CH_3

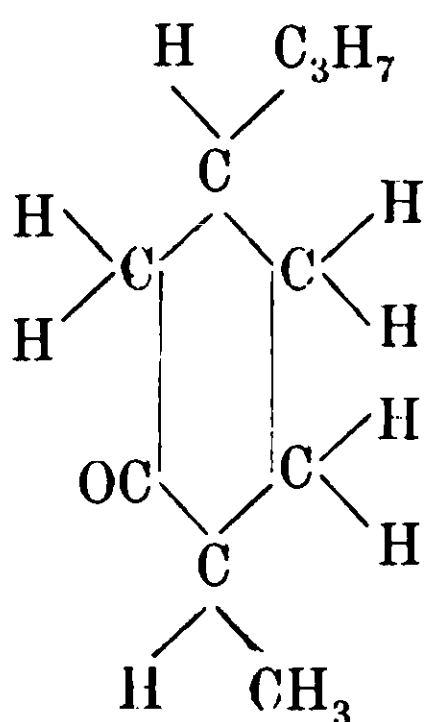
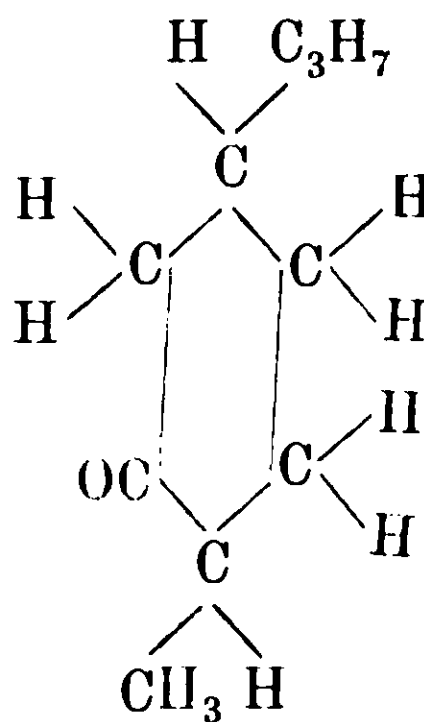
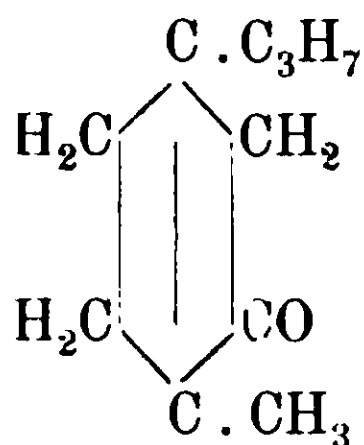
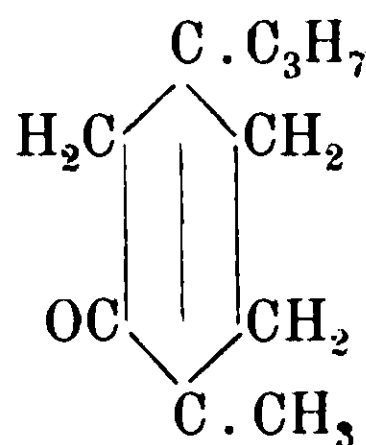
mentone destrogiro

H C_3H_7
C
H H C C H H
OC C H H
C
CH_3 H

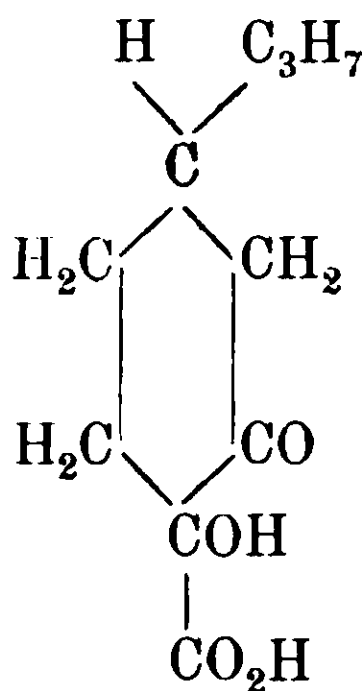
mentone sinistrogiro

C . C_3H_7
H_2C CH_2
H_2C CO
C . CH_3

canfora destrogira

C . C_3H_7
H_2C CH_2
OC CH_2
C . CH_3

canfora sinistrogira

Nel 1889, in seguito allo sdoppiamento dell'acido mesocanforico, Friedel (1), ripigliando l'ipotesi di Weyl del 1868 sulla costituzione dell'acido canforico, ammette ch'esso contenga un solo CO_2H e poi un OH ed O chetonico, col nucleo però del cimene:

H C_3H_7
C
H_2C CH_2
H_2C CO
COH
|
CO_2H

e nel 1890 annunzia semplicemente alla società chimica di Pa-

(1) Comp. Rend. **108**, 978.

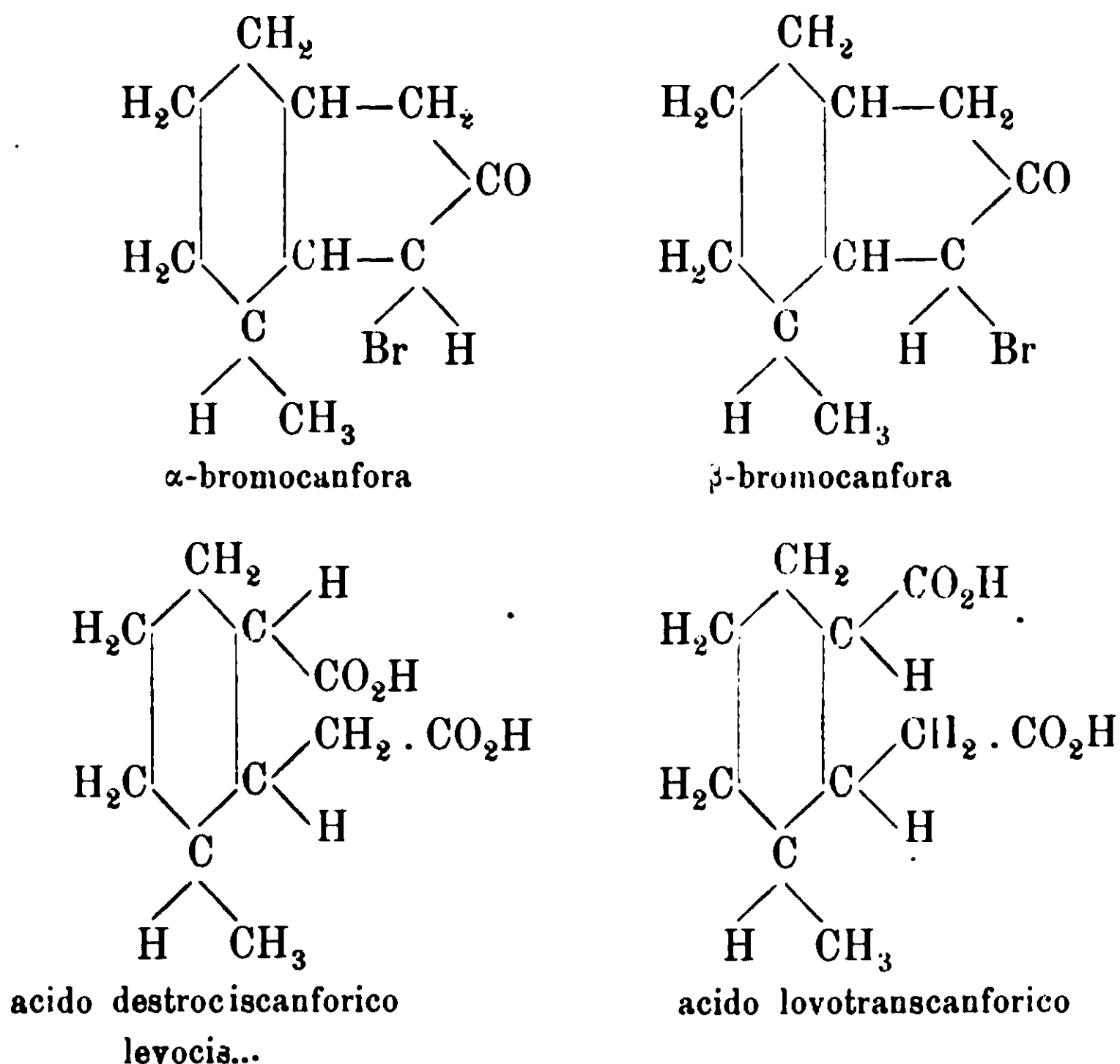
rigi (1) che l' ipotesi di Le Bel e Van't Hoff applicata alla formola ch'egli ha proposto per l'acido canforico permetta di spiegare le isomerie degli acidi canforici + e — e isocanforici + e —, senza dir come.

Lo stesso anno I. E. Marsh (2) ottiene un altro acido canforico sinistrogiro e una nuova bromocanfora e li spiega con la chimica nello spazio ammettendo le posizioni cis e trans di Baeyer nei composti a catena chiusa. Propone le seguenti formole:

α-bromocanfora

β-bromocanfora

acido destrociscanforico levocis...

acido lovotranscanforico

Questo è sommariamente l'insieme delle speculazioni più importanti che si sono fatte in più di un secolo di lavoro nel gruppo della canfora.

Prima di compire questa breve rassegna storica debbo soltanto accennare gli splendidi lavori che in quest' ultimo decennio sono stati pubblicati:

da Cazeneuve, Kachler e Spitzer, Swarts, Balbiano ed altri sui prodotti di sostituzione della canfora;

(1) Bull. [3] **3,** 849.

(2) Ch. News **60,** 307; Journ. Ch. Socy. 1890, 1, 828.

da Nägeli e Goldschmidt sulla canferossima e prodotti che da essa derivano;

da Woringer sull'acido canfanico;

da Haller sulla cianocanfora, suoi derivati, sul potere rotatorio...;

da Bamborger sulle analogie che corrono tra la tetraidro-β-naftilammina e la bornilammina;

da Claisen e Manasse sulla nitrosocanfora e ortochinoncanfora;

da Iungfleisch sugli acidi canforici isomeri; e da altri che sarebbe lungo rammentare.

II.

Quadri sinottici.

a) Prodotti di riduzione della canfora e suoi derivati.

1° Canfora e soluzione alcoolica di potassa : borneoli (1).

2° Canfora in soluzione nel toluene (2) o nell' alcool (3) o nell'etere (4) o in altri solventi indifferenti e sodio, anche a temperatura ordinaria : borneoli.

Borneoli (5) che si ottengono dalla canfora destrogira $[\alpha]_D = + 41^0$.	1° destrogiro stabile	identico al naturale	in tutti i solventi $[\alpha]_D = + 37^0$	Ridanno tutti per ossidazione la canfora originaria $[\alpha]_D = + 41^0$
	2° sinistrogiro instabile (6)	aspetto del borneol ordinario, più solubile nei solventi ordinari, p. e. 212°, si trasforma facilmente nel destrogiro riscaldandolo a 350° a solo o con acido stearico, benzoico o acetico e per l'azione secondaria del sodio (7).	in alcool assoluto $[\alpha]_D = - 33^0,11$ in petrolio $- 26^0,62$ in toluene $- 20^0,99$	
	3° loro combinazione racemica da parti uguali.		in alcool $[\alpha]_D = 0^0$ in petrolio $+ 3^0,82$ in toluene $+ 7^0,01$	

(1) Berthelot, Compt. Rend. **47**, 266.

(2) Baubigny, Compt. Rend. **69**, 221.

(3) Jackson e Menke, Amerio. Chem. Journ. **5**, 270.

(4) Beckmann, Ber. d. deuts. ch. Ges. 1889, 912.

(5) Montgolfier, Bull. soc. ch. [2] **25**, 17; C. R. **84**, 445 e **89**, 101. Haller. C. R. **105**, 227 e **109**, 187.

(6) Contiene ancora del destrogiro.

(7) Haller l. c.

Borneoli che si ottengono dalla canfora sinistrogira $[\alpha]_D = -41^0$.				Ridanno tutti per ossidazione la canfora sinistrogira originaria $[\alpha]_D = -41^0$.
	4° sinistrogiro stabile	in alcool assoluto	$[\alpha]_D = -38^0,52$	
		in petrolio . .	$-38^0,52$	
		in toluene. . .	$-38^0,20$	
	5° destrogiro instabile	iu alcool	$[\alpha]_D = -1^0,30$	
		in petrolio	„ $-5^0,19$	
		in toluene (1)	„ $-6^0,49$	
	6° loro combinazione racemica.			

Altri tipi racemici di borneoli previsti da Montgolfier e Haller.	
	7° combinazione del destrogiro e del sinistrogiro stabili.
	8° „ „ „ instabili.
	9° veramente inattivo.

Canfora e HI.

Prodotti ottenuti da :

Weyl (2)

- CO
- C_9H_{16}, p. e. 135-140°, può addizionare Br.
- $C_{10}H_{18}$
  - prod. princ.;
  - p. e. 163°.
  - sembra un miscuglio;
  - può add. Br.
  - ossid. fornisce
    - acido acetico ,
    - un acido arom co volatile,
    - acido uvitinico $C_6H_3 . CH_3(CO_2H)_2$ 1 : 3 : 5
    - „ trimesinico $C_6H_3(CO_2H)_3$ 1 : 3 : 5 (?)
    - „ mesitilenico $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ 1 : 3 : 5.
- $C_{10}H_{20}$

Berthelot (3)

- gas
  - H.
  - tracce d'idrocarburi (assenza completa di CO).
- liquidi
  - $C_{10}H_{20}$(idr. di terpilene) p. e. 161-171°, rid. forn.
    - C_5H_{12} in picc. quantità.
    - $C_{10}H_{22}$ = idr. di decilene (pr. princ.)
  - $C_{10}H_{22}$ = idruro di decilene p. e. 155-160°.
  - C_5H_{12} = idrurod'amilene (tracce).

(1) Queste determinazioni furon fatte da Haller in un miscuglio in cui vi era molto borneol sinistrogiro.

(2) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1868, 94.

(3) Bull. soc. ch. [2] XI, 98 e XXVI, 146.

Il borneol e il mentol forniscono secondo l' autore i medesimi prodotti.

Acido canforico e HI.

Prodotti ottenuti da :

Weyl (1)
- CO_2
- C_9H_{18} — p. e. 115-118°, non può addizionare Br, con miscuglio cromico dà un acido che è forse della serie aromatica.

Berthelot (1)
- gas: $CO . CO_2$, H e idrocarburi.
- C_8H_{18} p. e. 118-120°.

Wreden (2)
- gas: CO, CO_2
- liquidi: C_8H_{14} p. e. 119°. C_8H_{16} p.e. 116-120° danno
  - ossidati: Acido isoftalico, acido isotoluico, acido acetico, „ tereftalico (tracce (?))
  - con HNO_3: trinitroisoxilene.

Acido canforico e H nascente da amalgama di sodio e H_2O (3) o amalgama di Na o Zn e H_2SO_4 (4) — resta inalterato.

.Bromo- e clorocanfora in soluzione alcoolica ed amalgama di Na : canfora (4).

Cloro- o bromonitrocanfora e idrogeno nascente : nitrocanfora e poi amidocanfora (5).

β-bibromocanfora in soluzione alcoolica e amalgama di Na : acido canfolenico (6).

α-bibromocanfora in soluzione alcoolica e amalgama di Na: monobromocanfora e poi canfora (7).

(1) l. c.

(2) Ann. d. Ch. **163**, 323; **187**, 153 e 168 e Ber. 1872, 608.

(3) V. Meyer, Ber. 1870, 116.

(4) Wreden, Ann. d. Ch. **163**, 323.

(5) Bull. soc. ch. [2] **23**, 253.

(6) Gazz. ch. it. 1880, 726 e Bull. soc. ch. [2] **39**, 501.

(7) Monat. f. Ch. 1882, 205.

α- e β-bibromocanfora con amalgama di Na, etere e HCl : canfora (1).

Mentone in soluzione nell'etere di petrolio e Na : mentol.

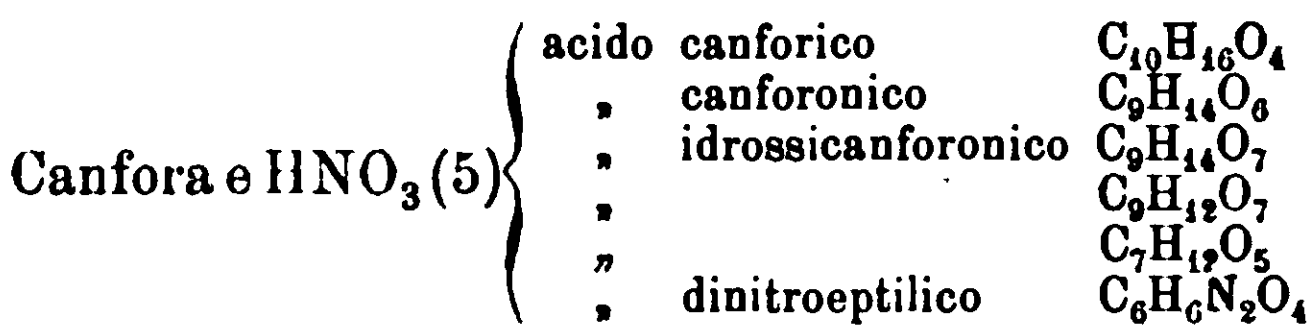
Mentol e HI : $C_{10}H_{16}$, $C_{16}H_{18}$ e $C_{10}H_{20}$.

Bibromonitrocanfora ridotta : amidocanfora (2).

Anidride della canferossima in soluzione alcoolica e sodio : canfilammina (3).

Canferossima in soluzione alcoolica e Na : bornilammina (4).

b) Prodotti di ossidazione.

Canfora e HNO_3 (5)	acido canforico	$C_{10}H_{16}O_4$
	„ canforonico	$C_9H_{14}O_6$
	„ idrossicanforonico	$C_9H_{14}O_7$
	„	$C_9H_{12}O_7$
	„	$C_7H_{12}O_5$
	„ dinitroeptilico	$C_6H_6N_2O_4$

Da Kg. 5 di canfora si ottengono, secondo Kachler, Kg. 1,7 di acido canforico puro, Kg. 1,8 di acido canforonico grezzo come una massa trementinosa e da questa si ricavano Kg. 0,1 di acido dinitroeptilico e Kg. 0,2 degli acidi rimanenti.

Canfora e acido cromico (6)	Oltre la maggior parte dei prodotti che si ottengono con HNO_3 si forma anche acido adipinico $C_6H_{16}O_4$.

Canfora e $KMnO_4$	in ambiente neutro : vien poco attaccata
	„ alcalino : acido canforico.

Tra questi prodotti sono stati studiati moltissimo l'acido canforico, alquanto gli acidi canforonico e dinitroeptilico, pochissimo gli altri. Per la sua importanza speciale riassumo nei quadri seguenti tutte le proprietà dell'acido canforico.

(1) Monat. f. Ch. 1882, 205.
(2) Monat. f. Ch. **4**, 480.
(3) Ber. d. deut, ch. Ges. 1886, 708.
(4) „ „ „ 1887, 104.
(5) Kachler, Ann. d. ch. **163**, 121.
(6) Ber. d. deut. ch. Gesell. 1879, 1537; 1880, 487 e 1881, 332.

Acido canforico dalla canfora destrogira.

Comportamento fisico-chimico.

P. f. 187°,7 $[\alpha]_D = + 38°,87$:
bibasico : dà sali acidi e neutri;
si decompone facilmente o per semplice riscaldamento o per l' azione di H_2SO_4 e di cloruro di acetile, etc. in anidr. canforica e H_2O;
prodotti di riduzione (1) : tetra ed essaidroisoxilene;
con H nascente da amalgama di Na e H_2O resta inalterato;
per prolungata ebollizione con HNO_3 dà acido canforonico;

fuso con KOH (2)
- acidi butirrico e valerianico
- acido pimelinico $(CH_3)_2CH . CH<^{CH_2 . CO_2H}_{CO_2H}$
- " $C_{10}H_{16}O_5$ che distillato dà anidride canforica e dell'acido canforico inalterato.

riscaldato con Br (3) dà prima un prodotto d' addizione, poi anidride monobromocanforica. Questa riscaldata con acqua fornisce acido canfanico $C_{10}H_{14}O_4$ il quale è un acido lattonico;

con $PhCl_5$ (4)
- cloruro di caoforile, il quale con 10 v. di H_2O calda dà l'acido levotranscanforico di Marsh (v. oltre).
- clorocanforile $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$.

con H_2SO_4 (5)
- CO
- ac. solfocanfilico $C_9H_{10}SO_6$
  - inattivo
  - il sale ammon. distill. a secco dà
    - C_8H_{14} p. e. 108-110° isomero, non identico, a quello di Wreden e Moitessier; non appartiene alla serie aromatica
    - $C_9H_{14}O$ (è un acetone).
  - con HNO_3 dà $C_7H_{12}SO_6$
  - non dà derivati della serie aromatica.

con acido fosforico sciropposo (6)
- CO
- C_8H_{14} p. e. 119°
- olio p. e. 250°

distillando l'acido o il sale ammonico dell'acido canferaminico con

(1) V. avanti.

(2) Ber. 1870, 539; Ann. d. Ch. **169**, 168.

(3) Ber. 1869, 552; Ann. d. Ch. **163**, 323 e **227**, 1.

(4) C. R. **52**, 871; Ch. News **60**, 307.

(5) Ann. d. Ch. et Phys. [2] **74**, 38 e **75**, 242; Ber. 1887, 2959.

(6) Gmelin **7** [2] 411.

$ZnCl_2$ si ottiene C_8H_{14} che pare identico al canfolene di Gille (1);

Distill. il sale ammonico con ac. fosforico (2):
- canfoterebene $C_{10}H_{22}$
- piccola quantità di $C_{10}H_{14}$

Distillando a secco il sale di
- Ca (3):
  - CaO
  - anidride canforica, che a T^a. più elev. dà:
    - CO_2
    - forone e questo:
      - con Pb_2O_5 isopropilbenzina
      - con misc. cr.:
        - ac. acetico
        - $C_6H_{16}O_4$ isom. dell'adipico.
- Pb (4):
  - PbO
  - anidride canforica
  - piccola quantità di forone.
- Cu (5):
  - anidride canforica
  - C_8H_{14} p. e. 105°.

Distillando a secco la canforetilimideetilimidina $C_8H_{14}\langle{C=NC_2H_5 \atop CO}\rangle NC_2H_5$ (6):
- idrocarburi
- etilammina
- picc. quant. di pirrolo.

non reagisce col cloruro d'acetile (7);
non dà prodotti d'addizione con HBr;
non viene attaccato dal $KMnO_4$ (8).

(1) Ber. 1879, 324.
(2) Ber. 1870, 118.
(3) Arch. Pharm. [2] **83**, 217.
(4) C. R. **52**, 871 e Ber. 1870, 116.
(5) Ber. **13**, 520.
(6) Ber. 1870, 116.
(7) Ber. 1890, 218.

Trasformazione negli isomeri

- Con HI (d. 1,6 a 150-160°) (1) — HCl (a 110°) — H_2O (a 170-180°):
  - 1° *acido mesocanforico* che si può sdoppiare in (2):
    - acido canforico destrogiro ordinario
    - 2° *acido isocanforico* di Friedel: solubilità diversa da quella degl'isomeri; sinistrogiro $[\alpha]_D = -46$ in alcool; p. f. 172°,5. dimorfo: cristalli ortorombici; cristalli quadrati; mischiato col destrogiro forma il mesocanforico; è diverso dal sinistrogiro dalla canf. sin.; dà anidride p. f. 220°, p. e. 305°; riscald. con KOH si trasfor. nel canforico destrogiro.
- Con H_2O a 280°: altro isomero inattivo (3)
- Con $PhCl_5$ (4):
  - in ecccesso: clorocanforile $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$
  - in difetto: cloruro di canforile e questo con H_2O:
    - Anidride canforica e poi acido canforico ordinario $[\alpha]_D = +48°$.
    - 3° *acido levotranscanforico* di Marsh: sinistrogiro $[\alpha]_D = -48,°09$; p. f. 170°; p. e. 294° trasformandosi nell'anidride del destrogiro; non dà anidride con cloruro d'acetile; mischiato con quant. uguale del destrogiro non dà cristalli, ma sciroppo che solidifica, non ha p.f. costante e non sembra un composto definito.

4° *Acido canforico sinistrogiro* di Chautard. (dalla canfora sinistr. di matricaria) (5).
- ident. al destrog. ordin., ma con potere rotatorio uguale e contrario.
- riscald. con H_2O (6):
  - 5° Acido inattivo simile al *mesocanforico* sdoppiabile pure in:
    - Acido sinistrogiro ordinario.
    - 6° *Acido isocanforico*: destrogiro simile all'isocanforico sinistrogiro dalla canfora destrogira, ma con potere rotatorio uguale e contrario.

(1) Ann. d. Ch. **163**, 323; Ber. 1873, 268 e 565.

(2) C. R. **108**, 978; **110**, 790; Bull. soc. ch. 1890 [3] **3**, 849.

(3) Bull. soc. ch. **19**, 530.

(4) Ch. News **00**, 307.

(5) C. R. **37**, 166.

(6) C. R. **110**, 790.

Composti racemici

7° del destrogiro delle laurinee e del sinistrogiro di matricaria (1).
- meno solubile dei componenti;
- cristallizza diffic., in forme non emiedriche;
- dà anidride con H_2SO_4;
- con soluz. boll. di KOH dà un acido inatt. diverso dall'originario perchè polver., incristall., quasi insolub. e sublima parz. con perdita d'acqua.

8° dei due isocanforici (di apparenza simile a quello dei due mesocanforici, ne differisce per l'origine).

Il levotranscanforico col destrogiro ordinario in parti uguali non danno un composto racemico definito.

Acido canforonico $C_9H_{14}O_6$

- p. f. 158°, $[\alpha]_D = -19°$;
- tribasico con tre carbossili;
- si decomp. con la distill. complet. se lenta, parz. se rapida in
  - CO_2
  - ac. isobutirrico;
  - ac. $C_7H_{12}O_4$;
  - olio indifferente dell'odore del forone.
- fuso con KOH : acido isobutirrico.
- con Br a 160° e poi H_2O dà 2 ac. ossicanforici
  - α- si comp. come bibas.;
  - β- dà pure sali tribasici;
- con $KMnO_4$
  - CO_2;
  - ac. acetico;
  - ac. $C_8H_{12}O_4$ p. f. 222°.
- si forma pure ossid. l'ac. canforico o il canfanico o il canfolico;
- il canforonato di Ca distill. a secco con $Ca(OH)_2$ dà $C_7H_{12}O$.

Acido dinitroeptilico.

- esplode se riscaldato a fuoco nudo.
- ridotto
  - in ambiente alcalino dà il mononitroacido $C_6H_{11}NO_4$ — questo con Sn e HCl dà pure l'acetone $C_5H_{10}O$ (vedi sotto)
  - in ambiente acido (Sn e HCl o Zn e H_2SO_4) o con le basi forti.
    - $C_5H_{10}O$ acetone identico al metilisopropilacetone;
    - idrossilammina, NH_3, CO_2.

Ossidazione dei derivati dalla canfora.

Borneol con miscuglio cromico (2) : canfora.

Sodiocanfora e ossigeno o aria (3)
- acido canfinico e questo con $KMnO_4$: acido ossicanforico e poi canforico;
- acido canforico.

(1) C. R. **37**, 166; J. Pharm. [3], **44**, 13.
(2) C. R. **47**, 266.
(3) Bull. soc. ch. [2] **25**, 13; C. R. **85**, 961 e **88**, 915.

Bromocanfora e HNO_3 (1) { acido canforico; bromonitrocanfora.

Bromo- e clorocanfora e $KMnO_4$: acido canforico in quantità teorica (2).

Cianocanfora : acido canforico (3).

Acido canfocarbonico e HNO_3: ac. canforico (4).

Bibromocanfora e HNO_3 : non dà acido canforico (5).

Acido canfolenico con miscuglio cromico (6) { acido acetico; „ idrossicanforonico.

Canfrene dalla canfora { con HNO_3: acido canfrenico che si confonde con l' insolinico; con acido cromico { acido canfrenico; „ acetico.

Canfene { e $KMnO_4$: glicol $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.OH\\ |\\ CH.OH\end{matrix}$; e miscuglio cromico : canfora.

Ossidazione del mentol.

Con miscuglio cromico: $C_{10}H_{18}O$ (7).

Con HNO_3 fumante { 5 vol. di acido : corpo esplosivo probabilmente della formola $C_{10}H_{19}NO_2$; 20 vol. di acido : acido bibasico $(C_5H_8O_4)_2H_2O$ che non sembra identico all'acido pirovinico.

Con $KMnO_4$ { acido butirrico, propionico, formico, ossalico, CO_2, „ ossimentilico $C_{10}H_{18}O_3$ p. e. 280°, β-pimelinico $C_7H_{12}O_4$ p. f. 86° che non è identico con l'n-propilsuccinico.

(1) Gazz. ch. it. 1880, 362.
(2) Gazz. ch. it. **17**, 240.
(3) C. R. **93**, 72.
(4) Monats. f. Ch. **2**, 233.
(5) Ber. 1878, 150.
(6) Ch. Soc. J. **41**, 49.
(7) C. R. **98**, 576 e **107**, 107; Ann. ch. phys. [6] **7**, 433.

c) *Prodotti di disidratazione.*

Canfora e Ph_2O_5 (1):
- cimeno . . . . $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$ (1 : 4),
- $C_{10}H_{20}$ 1 %,
- altri prodotti in piccola quantità.

Canfora e Ph_2S_5 (2):
- cimene (prodotto principale)
- tiocarvacrol . . $C_6H_3 . CH_3 . SH . C_3H_7$ (1 : 2 : 4)
- m-isopropilcimene (quantità consid.) $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$ (1:3)
- tetrametilbeozina . . $C_6H_2(CH_3)_4$ (1 : 2 : 3 : 5)
- tracce di omologhi superiori e inferiori della benzina
- $C_{10}H_{20}$ 1 %.

Canfora e J.				
	Carvacrol canfina colofene (3).	Carvacrol e prodotto di addizione di canfora e I. (4).	Carvacrol, pochi idrocarburi p. e. 160° $C_{10}H_{20}$ simile alla paraff. (notevole quantità) cimene, 174-178° laurene e idrati di carbonio di p. e. più elev. (5).	Carvacrol $C_6H_3 . CH_3 . OH . C_3H_7$ (1 : 2 : 4); dimetiletilbenzina: $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . C_2H_5$ (1 : 2 : 4) p. e. 189° (prod. princ.); tetrametilbenzina $C_6H_2(CH_3)_4$ (1 : 2 : 3 : 5); $C_{10}H_{20}$ poco. (nessuna traccia di cimene e metacimene (6).

Canfora e $ZnCl_2$					
	100°-: comp. ossig. (forse acet.) e benz. 108-112° toluene principalmente, 138-143° xilene, 164-167° trimetilbenzina, 173-176° cimene, 185-188° laurene $C_{10}H_{14}$ (7)	$C_{10}H_{28}$ p. e. 335° (prod. principale), laurene $C_{10}H_{14}$ p. e. 195°, benzina, toluene, essilene, metano (8).	ortocresol, toluene, trimetilbenzina, (1 : 3 : 4) cimene, α- e β-laurene (p.e. 180-185°) (9)	carvacrol canforone m-cimene (con l'isopropile) dimetiletilbenzina prodotti principali, tetrametilbenzina 1 : 3 : 5 : 6 (10)	fenoli, dimetiletilbenzina CH_3:CH_3: C_2H_5 = 1 : 2 : 4 p. e. 183-184°,5, dimetiletilbenzina CH_3: CH_3:C_2H_5 = 1 : 3 : 4 (?) 185-187° tracce, dimetiletilbenzina CH_3:CH_3:C_2H_5 = 1 : 4 : 5 p.e. 190-192° (11).

(1) L'Instit. N. 204, 111; Ber. 1883, 2255.

(2) Ber. 1869, 121 e 1873, 478; Gazz. ch. it. **4**, 116 e **12**, 482 e 543; Ber. 1883, 2255.

(3) Journ. f. pract. Ch. **26**, 118 e **27**, 257.

(4) Ber. 1873, 934.

(5) Ber. 1878, 151.

(6) Ber. 1883, 2255.

(7) Ann. Ch. Pharm. **145**, 129.

(8) Jabresb. 1878, 647.

(9) Ber. 1883, 624.

(10) Ber. 1883, 2255.

(11) Ber. 1890, 2346.

Canfora e $PhCl_5$: cimene ordinario (1).

Canfora, cloruro di benzile e polvere di Zn (2). { toluene, $C_{10}H_{14}$ e $C_{10}H_{16}$ p. e. 151-152°, altri idrocarburi p. e. 162-164°, sost. oss. $C_7H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{16}H_{24}O$ p. e. 176-178°; 189-190° e 201-203°.

Canfora e polvere di Zn (3). { benzina, toluene, p-xilene, C_9H_{12} { p. e. 145-147°, p. e. 164-167° (pseudocumene?) liquido p. e. 230°.

Canfòra e $BoFl_3$; prodotto d'addizione e questo riscaldato dà (4). { C_6H_{10} p. e. 80-90°, C_7H_{12} p. e. 120-130°, propilene, etilene, CO, cimene (prod. princ.) e suoi polimeri.

Canfora e fluoroboroetilene: etilencimene $C_{12}H_{18}$ (4).

Canfora distillata sulla silice: cimene (5).

Bromocanfora e $ZnCl_2$: p-essaidroxilene e fenoli (6).

Borneol e Ph_2O_5: canfene $C_{10}H_{16}$ (7).

Mentol e Ph_2O_5 o $ZnCl_2$: mentono $C_{10}H_{18}$ e questo poi con Br: cimene (8).

Canferossima e cloruro d'acetile: anidride della canferossima $C_0H_{15} . CN$ (9).

Acido canfolico e Ph_2O_5: un idrocarburo p. e. 135° (10).

Forone (dalla distillazione secca del canforato di Ca) e Ph_2O_5: cimene.

Canfrene (dalla canfora) e Ph_2O_5: eumene.

(1) Bull. soc. ch. [2] VII, 374.
(2) Bull. soc. ch. [2] XXI, 400 e 531.
(3) Jahrber. 1880, 729.
(4) Jahrber. 1878, 395.
(5) J. pharm. [3] XLV, 105.
(6) Gazz. ch. ital. 1880. 317.
(7) Jorn. d. Pharm. **26**, 645; Ann. d. Ch. **164**, 75.
(8) Jahrber, 1876, 504.
(9) Ber. 1883, 2981; 1884 805 e 2069.
(10) Ann. Ch. Phys. **1**, 368.

In parecchie di queste reazioni è facile accorgersi che assieme all' azione disidratante si svolgono altre reazioni secondarie sulla molecola della canfora. Io le ho unite tuttavia sotto un solo titolo per maggiore semplicità.

d) Prodotto d'idratazione.

Acido canfolico $C_{10}H_{18}O_4$: si ottiene facendo passare i vapori di canfora sulla calce a 300-400^0 (1), o per l' azione del potassio su una soluzione bollente di canfora in petrolio (2) o riscaldando canfora e sodio a 280^0 in tubo esente di aria.

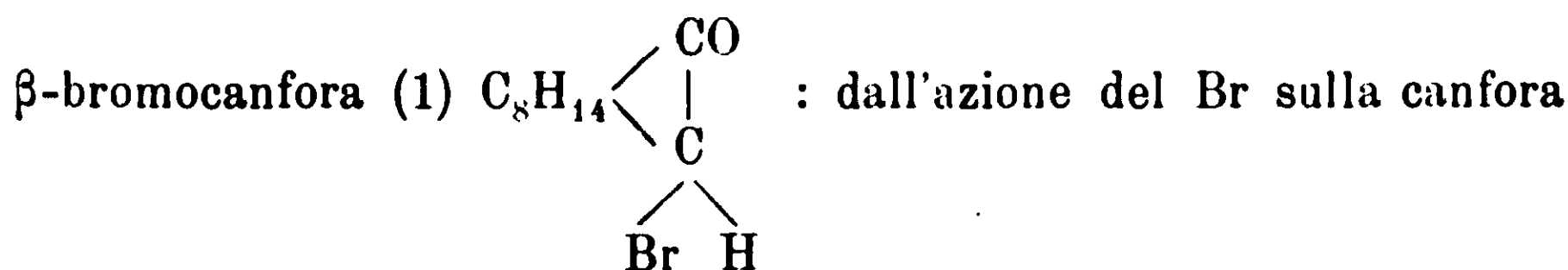
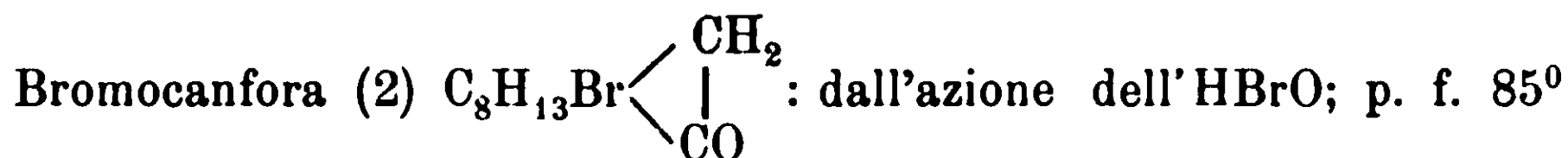
e) Prodotti di sostituzione
più importanti della canfora (destrogira) e formole loro attribuite.

α-clorocanfora (3) $C_8H_{14}\langle \begin{smallmatrix} CHCl \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$: dall'azione del Cl sulla canfora in soluzione nell'alcool assoluto, p. f. 92-92^0,5; [α]j = + 90^0.

β-clorocanfora (4) $C_8H_{14}\langle \begin{smallmatrix} CHCl \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$: p. f. 100^0; [α]j = + 57^0 (si trasforma facilmente nell'isomero precedente).

Clorocanfora (5) $C_8H_{13}Cl\langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$: dall' azione dell' HClO sulla canfora; p. f. 95^0 (Wheeler) 124-125^0 (Cazeneuve).

α-bromocanfora (6) $C_8H_{14}\langle \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ C \\ / \backslash \\ H \quad Br \end{smallmatrix}$: dall'azione del Br sulla canfora in soluzione; p. f. 76^0.

(1) Ann. Ch. Phys. **1**, 368.
(2) Ann. Ch. Pharm. **145**, 201; Ann. d. Ch. **164**, 75.
(3) Bull. soc ch. [2] **38**, 9 e **39**, 501; Ber. 1883, 887; Gazz. ch. ital. **17**, 155.
(4) Bull. soc. ch. [2] **39**, 116; Gazz. ch. ital. **17**, 155.
(5) C. R. **65**, 1046 e **109**, 229.
(6) Instit. 1862, 63...; Gazz. ch. it. **17**, 95, Jorn. ch. soc. 1890 I, 828.

β-bromocanfora (1) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ C\\ /\ \backslash\\ Br\ \ H\end{array}\right.$: dall'azione del Br sulla canfora in soluzione alcoolica, assieme all'isomero precedente, nel quale facilmente si trasforma; p. f. 61^0.

Bromocanfora (2) $C_8H_{13}Br\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$: dall'azione dell'HBrO; p. f. 85^0 (cristallizzata dall'alcool), $144\text{-}145^0$ (dal cloroformio);

Iodccanfora (3) dall'azione dell'J sulla sodiocanfora p. f. $43\text{-}44^0$;

α-biclorocanfora (4) $C_{10}H_{14}Cl_2O$: dalla clorurazione in seno ad alcool assoluto; p. f. 96^0; p. e. 263^0: $[\alpha]j = + 57^0,3$;

β-biclorocanfora (5) $C_{10}H_{14}Cl_2O$: assieme all'isomero; p. f. 77^0 $[\alpha]j = + 57,4$.

α-bibromocanfora (5) $C_{10}H_{14}Br_2O$; p. f. 61^0.

β-bibromocanfora (6) $C_{10}H_{14}Br_2O$: assieme all'isomero; p. f. $114^0,5$;

α-clorobromocanfora (7) $C_{10}H_{14}BrClO$: dalla monoclorocanfora e Br; p. f. 98^0;

β-clorobromocanfora (8) $C_{10}H_{14}BrClO$; dalla monoclorocanfora e Br; p. f. $51^0,4$;

Triclorocanfora (9) $C_{10}H_{13}Cl_3O$: dall'azione del Cl sulla monoclorocanfora fusa; p. f. 54^0;

Tribromocanfora (10) $C_{10}H_{13}Br_3O$: dalla β-bibromocanfora e Br; p. f. 64^0.

Clorurazione completa (11) (con cloruro di iodio a 300^0) : perclorobenzina, percloroetane e perclorometane.

(1) Journ ch. soc. 1890 I, 828.
(2) Bull. soc. ch. [3] **3**, 712.
(3) C. R. **87**, 695, 843 e 929.
(4) Bull. soc. ch. [2] **27**, 454.
(5) " " " " **28**, 8.
(6) Monats. f. ch. 1882, 205 c 1883, 480.
(7) Inst. 1862, 63 c Monats. f. ch. v. sopra.
(8) Bull. soc. ch. [2] **44**, 145.
(9) C. R. **99**, 609.
(10) Bull. soc. ch. [2] **28**, 579.
(11) Berich. 1876, 1499.

$C_{10}H_{14}Br_4$ (1): dall' azione del clorobromuro di Ph sulla canfora p. f. 164°.

α-nitrocanfora (2) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} NO_2 \\ H \end{array}\right. \\ \mid \\ CO \end{array}\right.$: da ciascuna cloronitrocanfora, p. f. 100-101°.

β-nitrocanfora (3) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} AzO \\ OH \end{array}\right. \\ \mid \\ CO \end{array}\right.$ = idrossinitrosocanfora: per riduzione della bromonitrocanfora e da ciascuna cloronitrocanfora assieme all'isomero; p. f. 83-84°.

Canfonitrofenol (4) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CNO_2 \\ \| \\ COH \end{array}\right.$: per trasformazione dell'α-nitrocanfora, p. f. 70°.

α-cloronitrocanfora (5) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} AzO \\ OCl \end{array}\right. \\ \| \\ CO \end{array}\right.$ = clorossinitrosocanfora: dalla clorocanfora [α]j = — 6°,2; p. f. 95°.

β-cloronitrocanfora (5) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} AzO_2 \\ Cl \end{array}\right. \\ \mid \\ CO \end{array}\right.$: dalla clorocanfora assieme all'isomero precedente; p. f. 98°: [α]j = + 10°.

Bromonitrocanfora (6) $C_8H_{14}BrNO_3$: dalla bromocanfora; p.f. 104-105°; [α]j = — 27°.

Bibromonitrocanfora (7) $C_8H_{13}Br_2NO_3$: dalla bibromocanfora; p. f. 130°.

Nitrosocanfora (8) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} Az{=}O \\ H \end{array}\right. \\ \mid \\ CO \end{array}\right.$: per riduzione prolungata

(1) Berichte 1882, 1621.
(2) C. R. **103**, 275; Bull. soc. ch. [2] **47**, 920; **49**, 92; **51**, 240.
(3) Gazz. ch. it. 1880, 317, Bull. v. sopra.
(4) Bull. [2] **51**, 243, 417, 422, 423, e 467.
(5) Bull. v. sopra; Ber. 1883, 887.
(6) Gazz. ch. it. 1880, 317; Bull. soc. ch. **41**, 285.
(7) Monat. f. ch. **4**, 480.
(8) Bull. soc. ch. [2] **51**, 558 e [3] **2**, 199.

dell'α-cloronitrocanfora; p. f. 180° con decomposizione, $[\alpha]_D =$ $= + 195^0$ (nella benzina).

Isonitrosocanfora (1) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = AzOH\\ |\\ CO\end{array}\right.$: da canfora, nitrito d'amile ed etilato sodico; p. f. 153-154°.

Amidocanfora (2) $C_{10}H_{17}NO$: riducendo la β-nitrocanfora con soluzione di KOH e amalgama di sodio; p. e. 241-242° e si solidifica immediatamente.

$C_{10}H_{17}NO$ (2) : distillando a vapor d'acqua una soluzione cloridrica di amidocanfora : resta nel pallone come cloridrato. Bolle a temperatura più bassa — si solidifica lentamente o affatto.

Amidocanfora (3) $C_{10}H_{17}NO$: da α-clorocanfora e NH_3 a 180°; p. f. 180°.

Amidocanfora (3) $C_{10}H_{17}NO$: dalla clorocanfora dall'HClO e NH_3.

Dicanforilammina (4) $(C_{10}H_{15}O)_2NH$: dall'amidocanfora lasciata all'aria o fatta bollire con acqua o HCl diluito; p. f. 260°.

Canfimide (4) $C_{10}H_{15}N$: dall'amidocanfora, facilmente fusibile.

Diazocanfora (4) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO—N\\ \| \quad \|\\ C—N\end{array}\right.$: dal prodotto di trasformazione dell'amidocanfora bollita con HCl diluito e KNO_2; p. f. 73-74°.

Deidrocanfora (4) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\\ \|\\ C\end{array}\right\rangle O$: per decomposizione col calore della diazocanfora; p. f. 160°.

Cianocanfora (5) $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}H\\ CN\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$: da sodiocanfora e cianogeno; p. f. 127-128°.

Bromocianocanfora (5) : da cianocanfora e Br, p. f. 75°.

(1) Ber. 1889, 530; Bull. soc. ch. [2] **51**, 558.

(2) Gazz. ch. it. 1880, 317 e 1881, 171; Monat. f. ch. **4**, 480.

(3) Bull. soc. ch. [3] **2**, 715.

(4) Gazz. ch. it. 1880, 317 e 1881, 171.

(5) C. R. **97**, 695, 843, 929; **99**, 72; **102**, 1477; **109**, 68 e 112; Ber. 1885, 3112.

Canforaldeide (1) $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C\langle\begin{matrix}H\\COH\end{matrix}\\ | \\ CO\end{matrix}$: dall'azione dell' etere formico sulla canfora; p. f. 76-78°.

Acido canfocarbonico (2) $C_8H_{15}.CO.CO_2H$: da sodiocanfora e CO_2 e dalla cianocanfora; p. f. 123°.

Acido idrossicanfocarbonico (3) $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$: da cianocanfora e KOH e da acido canfocarbonico e alcoolato sodico; p. f. 160°.

Acido clorocanfocarbonico (4) : per l'azione del Cl sull' acido canfocarbonico disciolto in soluzione diluita di KOH; p. f. 93-94°.

Acido bromocanfocarbonico (5) : per l'azione del Br sull'acido canfocarbonico a freddo; p. f. 109-110°.

Solfoderivati (6) : dalla monoclorocanfora e H_2SO_4 :

a) Acido ametil-canfofenolsulfone $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$; non fonde.

b) „ ametil-canfofenolsolforico $C_9H_{14}(SO_2.OH)(OH)O$; liquido sciropposo.

c) Acido canfofenoltrisolforico; liquido sciropposo.

d) „ canfofenolsolforico; „ „

e) „ canfofenolsolforico; „ „

Canfrene $C_9H_{14}O$: da canfora e H_2SO_4.

Acido canfolenico (7) $C_{10}H_{16}O_2$: dalla β-bibromocanfora o dall' anidride della canferossima; p. e. 254-255°.

Ossicanfora (8) $C_{10}H_{16}O_2$: dalla clorocanfora di Wheeler; p. f. 137°.

Ossicanfora (9) $C_{10}H_{16}O_2$: dall' amidocanfora di R. Schiff; p. f. 154-155°.

(1) Ber. 1889, 533.

(2) Bull. soc. ch. [2], **10**, 210; Ber. 1880, 1412; Monat. f. ch. **2**, 233; Ber. 1885, 3112; C. R. **102**, 1477.

(3) C. R. **97**, 695, 843 e 929 e **110**, 410.

(4) Ber. 1883, 887.

(5) Ber. 1873, 1092.

(6) Bull. soc. ch. [3], **3**, 678 e **4**, 715.

(7) Monat. f. ch. 1882, 205; 1883, 480; 1884, 2400; Ber. 1884, 2069 e 2717; 1885, 2228 e 1632.

(8) C. R. **65**, 1046; **100**, 439.

(9) Gazz. ch. it. 1880, 317.

Ossicanfora $C_{10}H_{16}O_2$: dal canfene; p. f. 59-61°.
Ossicanfora (1) = canferol $C_{10}H_{16}O_2$: dalla decomposizione degli acidi canfoglicuronici; p. f. 197-198°.
Ossiisocanfora $C_{10}H_{16}O_2$: dal borneol; p. f. 248-249°.
Ortochinoncanfora (2) $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\right.$: dall' isonitrosocanfora e HNO_2; p. f. 198°.
Bornilammina (3) $C_{10}H_{19}N$: da canfora e formiato ammooico e per riduzione della canferossima; p. f. 158-160°; p. e. 199-200°.
Dibornilammina $(C_{10}H_{17})_2NH$; p. f. 59-61°.
Canferossima (4) $C_{10}H_{16}NOH$: da canfora e idrossilammina; p. f. 115°;
Canfilammina (5) $C_{10}H_{19}N$: per riduzione della canferossima, p. e. 194-196°.
Sodiocanfora (6) e poi etil-isoamilcanfora...
Canfofenilidrazina (7): da canfora e fenilidrazina; p. f. 235-245°.
$C_{10}H_{16} = Az - Az\left<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ (8) : dalla nitrocanfora: aghi leggieri giallo-chiari che non fondono.

f) Prodotti di addizione.

La canfora forma prodotti di addizione, tutti instabili, con i seguenti corpi: Cl_2, Br_2, HCl, HJ, H_2SO_4 e H_3PhO_4 (semplice soluzione ?), HNO_3, SO_2, NO_2, acido acetico, fenolo, alcool, aldeide, idrato di cloralio, glucosio, zucchero di canna...

g) Reazioni caratteristiche per l'ossigeno della canfora.

1° Coi riducenti deboli la canfora si trasforma in borneol, che funziona da alcool secondario. Viceversa dal borneol con gli ossidanti deboli si riottiene la canfora.

(1) Jahrber 1879, 986.
(2) Ber. 1889, 530.
(3) Ber. 1887, 104 e 1888, 1125.
(4) Ber. 1883, 2981; 1884; 805; 1889, 604; Bull. soc. ch. [3] **3**, 120.
(5) Ber. 1885, 3297; 1886, 708; 1887, 104 e 483.
(6) C. R. **63**, 221 e **93**, 73; Ber. 1889, 912.
(7) Gazz. ch. it. **15**, 246.
(8) Bull. soc. ch. [2] **51**, 240.

2° Con $PhCl_5$ dà $C_{10}H_{16}Cl_2$.

3° Con idrossilammina fornisce facilmente l'ossima e con fenilidrazina l'idrazone.

4° Per ossidazione non si forma un acido $C_{10}H_{16}O_2$ (il preteso acido canfinico di Berthelot) ma l'acido canforico, bibasico, addizionando 3 atomi di ossigeno.

5° Trattando l'acido canforico con ioduro di fosforo e acqua non si forma il preteso acido canfinico di Berthelot.

6° Per idratazione la canfora dà acido canfolico $C_{10}H_{12}O_2$.

7° Non si combina coi bisolfiti alcalini.

8° Dà con sodio in solventi indifferenti anche a bassa temperatura il composto sodico (assieme al borneol).

9° Dà origine al carvacrol.

10° Non si eterifica con gli acidi.

11° Non reagisce coi cloruri acidi e coi diazocomposti.

12° Non si combina nè con NH_3 nè con CN.

13° Dà con Cl, Br, NO_2... composti di sostituzione, nei quali l'ossigeno conserva la propria funzione.

14° In alcuni di questi derivati, nei quali è stata dimostrata la presenza del carbonile (α-nitrocanfora di Cazeneuve) l'ossigeno sotto determinate condizioni può assumere funzione fenolica (canfonitrofenol).

Per l'ossigeno del borneol.

1° Il borneol ossidato dà canfora.

2° Si eterifica con gli acidi, eleminando acqua. La celerità di eterificazione corrisponde a quella degli alcooli secondarii.

3° Scambia facilmente l'OH con gli alogeni.

4° È insolubile negli alcali.

5° Non esercitano su di esso azione i diazocomposti.

6° Si comporta in modo del tutto analogo col β-tetraidronaftol aliciclico, il quale è un alcool secondario a catena chiusa (1).

Sarebbe superfluo discutere ulteriormente con questi risultati

(1) Berichte d. deut. ch. Ges. 1890, 199.

sperimentali sulla funzione dell' ossigeno nella canfora. L' ossima, l' idrazone, il $C_{10}H_{16}Cl_2$ valgono per la funzione sia chetonica che aldeidica — ma la formazione dell'acido canforico con gli ossidanti per addizione di tre atomi di ossigeno, la mancanza di formazione del preteso acido canfinico di Berthelot sia per ossidazione della canfora che per riduzione dell' acido canforico, la formazione dell' acido canfolico per addizione di acqua e del borneol (alcool secondario) per riduzione fanno escludere senza dubbio la funzione aldeidica ed ammettere come definitiva — secondo lé conoscenze attuali della chimica — quella chetonica.

Oltre le ragioni addotte, la mancanza di reazione coi cloruri acidi, coi diazocomposti, la mancanza di formazione di eteri, di soluzione nei carbonati alcalini... fanno rigettare anche l' idea di una costante funzione fenolica. E dico costante perchè il modo relativamente semplice con cui si ottiene la sodiocanfora, la formazione del carvacrol... ci debbono fare ammettere che in determinate condizioni l' ossigeno chetonico della canfora possa assumere funzione fenolica. Fatto questo dimostrato con l' esperienza nel gruppo della canfora con la trasformazione dell'α-nitrocanfora — in cui era stato constatato l' ossigeno chetonico — in canfonitrofenol, eseguita da Cazeneuve, e non nuovo del resto in chimica (floroglucina, isatina...).

Nessun argomento contrario a ciò che ho detto può ricavarsi dal fatto che la canfora non reagisce coi bisolfiti alcalini, con NH_3 e HCN.

Per l'ossigeno del montone e del mentolo basta leggere i lavori di Oppenheim, Moriya, Menschutkin, Haller, Art, Beckmann, Bamberger e Lodter per convincersi che nel primo ha pure funzione chetonica e nel secondo di alcool secondario.

III.

Critica.

Dopo questo lavoro alquanto improbo è evidente che il campo della critica delle varie idee emesse sulla costituzione della canfora si è molto allargato e reso agevole.

Infatti una prima eliminazione delle formolo proposte si fa anzi-

tutto in modo semplice provando quale di esse valga a rappresentare i fatti su cui non si può ammettere — con le conoscenze odierne della chimica — ulteriore discussione.

E questi fatti per me sono principalmente i seguenti:

1° natura chetonica dell'ossigeno;

2° posizione orto dell'ossigeno rispetto ad una catena laterale CH_3 che esiste nella molecola della canfora o si possa formare nell'azione dei disidratanti — poichè la canfora fornisce carvacrol, tiocarvacrol e ortocresol;

3° formazione dell' acido canforico e dei suoi derivati per semplice addizione di tre atomi di ossigeno e loro mutue trasformazioni;

4° formazione di derivati della benzina dall'acido canforico;

5° formazione simultanea dalla canfora di bornecli stabili e instabili di potere rotatorio diverso, che ridanno per ossidazione la canfora originaria, e di cloro- e bromocanfora stabile e instabile;

6° formazione dell'acido canfolico per idratazione;

7° trasformazione in casi speciali dell' ossigeno a funzione chetonica in OH fenolico (canfonitrofenol);

8° instabilità grande dei prodotti di addizione con Br, Cl, HBr, HCl... e formazione dei prodotti di sostituzione con gli alogeni;

9° attività ottica e presenza di atomo di carbonio asimmetrico.

Le formole di V. Meyer, Hlasiwetz, Kachler, Blansard, Armstrong, Flawitzsky, (Ballo), Kanonnikow, Marsh sono quindi a priori inammissibili. Del resto, oltre che anche per le ragioni esposte ed altre che ne annovererò in seguito, come ho in parte citato altrove, alcuni fra gli stessi autori le hanno rigettate. Difatti V. Meyer ammise nel 1886 per la canfora la funzione chetonica, Hlasiwetz nel 1871 dichiarò insufficienti le sue formole — le quali più che insufficienti erano strane, poichè l' autore ammetteva in esse tra le altre cose la pentavalenza dell' atomo di carbonio — Kachler nel 1880 non ammise più per l'ossigeno della canfora la funzione chetonica, che aveva adottata per le proprie formole; Armstrong modificò nel 1883 le formole emesse nel 1878 e anche le nuove proposte credette precarie.

Resta poi la formola di Kekulè con le modificazioni e i dettagli che ad essa si sono apportati successivamente da R. Schiff, Bredt, Brühl, Beckmann e che riguardano soltanto la posizione del doppio legame a cui va legata l'attività ottica e la questione dei derivati molteplici della canfora ottenuti sotto gli agenti diversi.

Ma sulla posizione del doppio legame lo stesso Kekulè non ha fissato nulla di concreto e nel 1873 nel proporre le nuove formole diceva :

" In Betreff dieser Formel muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, besonders hervorgehoben werden, dass in ihr zwar di relative Stellung des Methyl und des Propil (oder Isopropil) als bestimmt angenommen wird, dass dagegen für Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als auch in Bezug auf diese beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt. Hier sind Varianten zulässig, die sich nur mit Berücksichtigung anderer als der oben aufgeführten Campherderivate discutiren lassen, und zwischen welchen warscheinlich erst durch neue Versuche eine bestimmte Wahl getroffen werden kann " (1).

In una pubblicazione successiva fatta assieme con Fleischer (2) fissò con la ricerca del carvacrol la posizione dell'ossigeno rispetto al metile. Riguardo poi a quanto dice sulle catene CH_3 e C_3H_7 e sul doppio legame è uopo che me ne occupi estesamente.

Come sono aggruppati fra di loro i dieci atomi di carbonio nella molecola della canfora?

Questo è il problema che più di tutti si è agitato, ed ha dato origine a quella prodigiosa creazione di formole e formolo.

Sintetizzando possiamo dire che tre opinioni si sono succedute intorno a questo quesito : della prima troviamo sostenitori Berthelot, V. Meyer e Flawitzky e consiste nell'ammettere che i dieci atomi di carbonio siano disposti a catena aperta fra di loro, però in modo da poter fornire facilmente l'esagono della benzina. Della seconda è Kekulè l'autore : con essa si ammette, per la frequente formazione di cimene, che la canfora sia un derivato del tetra-

(1) Berichte d. deut. ch. Gess. 1873, 931.

(2) " " " " " 934.

idrocimene. Della terza iniziatore è Armstrong e continuatore Marsh: con essa si ammette soltanto l'esistenza nella molecola della canfora dell'esagono della benzina e gli altri 4 atomi di carbonio vengono disposti in modo da formare con la prima un'altra catena chiusa: ciò per ispiegare la formazione dei molteplici derivati della benzina appartenenti a serie diversa.

Debbo accennare che cronologicamente tra la prima e la seconda opinione un'altra ne fu emessa, senza fondamento sperimentale sicuro, e che non ha avuto seguaci, ed è quella di Kachler il quale credeva alla presenza nella molecola della canfora oltre del nucleo della benzina di un CO aggrappato al nucleo, facilmente eliminabile. Ho detto senza fondamento sperimentale sicuro, perchè la esperienza di Weyl, a cui si riferisce Kachler, che la canfora per l'azione di HJ perda un atomo di carbonio come CO non viene confermata dal lavoro quantitativo fatto successivamente da Berthelot, nè da altri fatti nuovi.

Se tutti e tre i criteri generali possono essere discutibili, abbiamo visto che le rappresentazioni grafiche che si sono ricavate dal primo e dal terzo non sono sufficienti a spiegare i fatti sperimentali stabiliti con certezza. Io quindi mi risparmio di occuparmene ulteriormente.

Mi restano ad esaminare soltanto gli schemi che si son ricavati dall'ipotesi di Kekulè, e lo farò con una certa larghezza, prima di proporre una nuova formola, perchè sono stati i più accettati finora per l'autorità dell'autore, la semplicità del concetto stesso e l'eleganza delle formolo.

Anzitutto — gli schemi proposti dal Kekulè si son modificati perchè si è creduto che non contenessero atomo di carbonio asimmetrico. Con le nuove vedute di A. Bayer (1) sull'asimmetria relativa del carbonio nelle catene chiuse (acido idroftalici) questa obiezione cade, poichè al carbonio che porta C_3H_7 e H nella formola di Kekulè si trova legato da una parte il $—CH_2—CO—$, dall'altra il $—CH_2—CH=$, che lo rendono asimmetrico.

La questione del doppio legame quindi è subordinata, come le altre, a quella dei derivati che si ottengono dalla canfora.

Nessuna delle rappresentazioni schematiche del concetto di Kekulè

(3) Annalen der Chemie 245, 128.

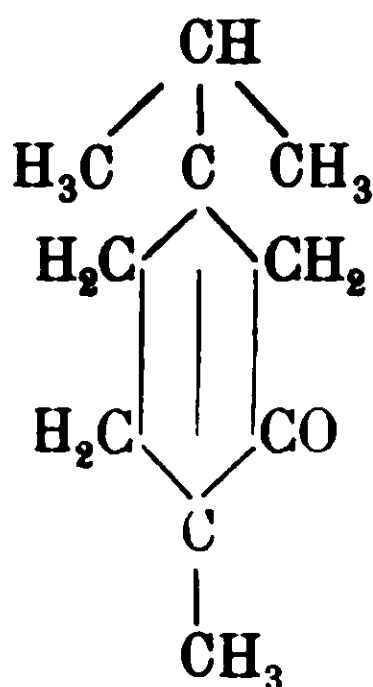
vale a spiegare come si possano ricavare i derivati più disparati, per posizione, della benzina. Dalia canfora si sono ottenuti, come si osserva nei quadri sinottici.: paracimene $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$ (1:4), carvacrol $C_6H_3 . CH_3 . OH . C_3H_7$ (1 : 2 : 4); tiocarvacrol $C_6H_3 . CH_3 . SH . C_3H_7$ (1 :2: 4); m-cimene con l'isopropile $C_6H_4 . CH_3 . CH\begin{smallmatrix}/CH_3\\ \backslash CH_3\end{smallmatrix}$ (1 : 3); dimetiletilbenzina in cui $CH_3 : CH_3 : C_2H_5$ come 1 : 2 : 4 e como 1 : 4 : 5 e forse anche come 1 : 3 : 4 ; tetrametilbenzina con i CH_3 in posizione 1 : 2 :3 : 5 e 1 :3: 5: 6; trimetilbenzina 1: 3 : 4 e 1 : 3 : 5; metiletilbenzina 1 : 4; toluene ed altri idrocarburi non bene studiati.

Dalla bromocanfora : essaidroparaxilene ; dall' acido canforico tetra ed essaidrometaxilene.

È vero che Raymann e Preis (1) hanno mostrato che dal cimene con iodio a 250° si possono ottenere $C_6H_4(CH_3)_2$ 1 : 3 e 1 : 4; $C_6H_3(CH_3)_3$ 1 : 3 : 5 e propildimetilbenzina; ma è facile accorgersi che risultano soltanto corpi i quali provengono dall' attacco facile in quelle condizicni dei CH_3 dell'isopropile al posto degli H negli atomi di carbonio vicini.

Quindi questa esperienza piuttosto che sostenere, rende inammissibile la formola del Kekulè.

Se si volesse infatti ricorrere a simili trasposizioni molecolari lo schema che più si presterebbe a spiegare un certo numero di derivati che si ottengono dalla canfora sarebbe quello di Bredt :

```
          CH
        /  |  \
    H3C    C   CH3
    H2C /     \ CH2
       |   |   |
       |   |   |
    H2C    |   CO
        \     /
           C
           |
          CH3
```

(1) Ber. d. deut. Ges. 1880, 344.

specialmente se si rappresenta nello spazio con l'atomo di carbonio tetraedrico.

Con esso si potrebbe immaginare allo stato nascente delle molecole la formazione della dimetiletilbenzina 1 : 3 : 4 (che non è sicuro se si formi), della tetrametiibenzina 1 : 2 : 3 : 5...; ma per il metacimene con l'isopropile dovremmo ammettere la trasposizione di tutto l'isopropile, il quale nell'atomo di carbonio attiguo è evidente andrebbe come propile normale e dovrebbe poi trasformarsi di nuovo in isopropile — mentre non sapremmo come spiegarci, o si dovrebbe ricorrere a grandi artificii, la formazione delle due dimetiletilbenzine nelle quali $CH_3:CH_3 : C_2H_5 = 1:2:4$ e $=1:4:5$ che sono i prodotti principali dell'azione del cloruro di zinco sulla canfora; similmente del $C_6H_3(CH_3)_4$ 1 : 3 : 5 : 6 e degli altri idrocarburi ancora non bene studiati. Non sapremmo poi del tutto giustificare il fatto che in alcune reazioni si formino esclusivamente prodotti di trasposizione e nessuna traccia di cimene ordinario.

Difficoltà non minori s'incontrano per chiarire il processo di ossidazione in genere e la costituzione dell' acido canforico in ispecie.

Assumendo una qualunque delle rappresentazioni date al concetto di Kekulè, il primo fatto strano, perchè singolare in chimica (essendo poi scarse le notizie che finora si posseggono sugl'idruri della benzina e suoi omologhi) è che nell'ossidazione della canfora le catene laterali CH_3 e $C\,H_7$ non vengano attaccate, ma si apra soltanto la catena; ed intanto in nessun modo si è potuto dimostrare finora se esistano nell' acido canforico il CH_3 e il C_3H_7 intatti come catene laterali.

Weyl nel 1868 aveva ammesso che l' acido canforico fosse un acido chetonico idrossilato. Quest'ipotesi combattuta da V. Meyer nel 1870 e respinta in seguito da tutti gli altri ricercatori fu rievocata da Friedel nel 1889.

Ora che esistano due carbossili nell'acido canforico io credo che le seguenti reazioni lo mettano fuori di ogni dubbio:

1° facile formazione di anidride e dell'imide;

2° non si riduce con idrogeno nascente da amalgama di sodio e acqua;

3° coi riducenti energici (a 117-200°) e anche con HCl for-

nisce gl' idrocarburi C_8H_{14} e C_8H_{16} che da Wreden furon dimostrati tetra ed essaidroisoxilene (lo sviluppo di CO, assieme a CO_2 è dovuto alla facilità con cui l' acido si trasforma nell' anidride);

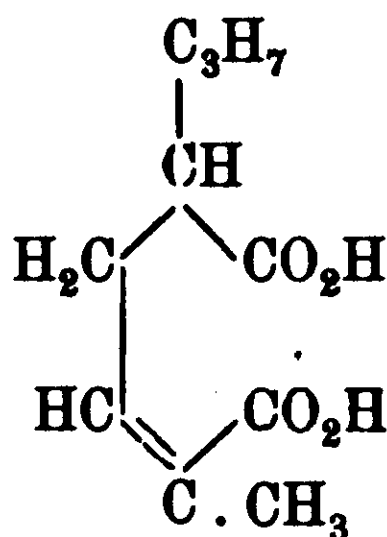
4° per distillazione secca il canforato di rame fornisce un altro idrocarburo C_8H_{14};

5° non reagisce col cloruro d' acetile. Oltre i criterii che si ricavano dal calore di neutralizzazione, dalla celerità iniziale di eterificazione.... etc.

Non meno importante è la discussione sul nucleo fondamentale. Poichè Wreden con sue belle ricerche ha dimostrato che l' acido canforico fornisce nelle condizioni determinate esclusivamente gli idrocarburi tetra- ed essaidroisoxilene C_8H_{14} e C_8H_{16}, è sorto spontaneo il quesito : il nucleo della benzina con le catene in posizione meta esiste nell'acido canforico e si forma durante l' eliminazione dei carbossili?

Tra le formolo addotte per l' acido canforico, seguendo il concetto di Kekulè, eccettuata quella di Friedel, che non è accettabile per le ragioni esposte, in nessuna esiste il nucleo della benzina.

Kekulè infatti ammette una catena aperta :

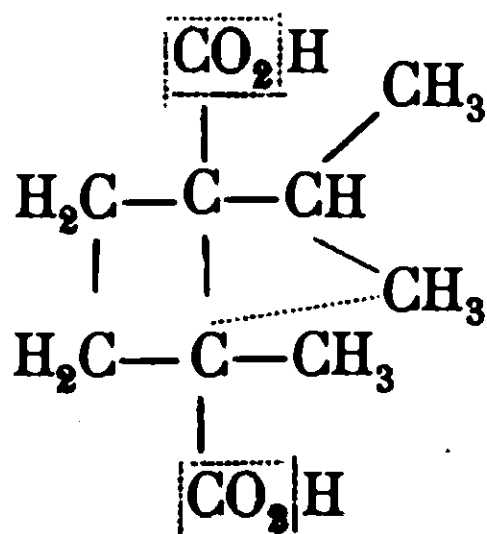
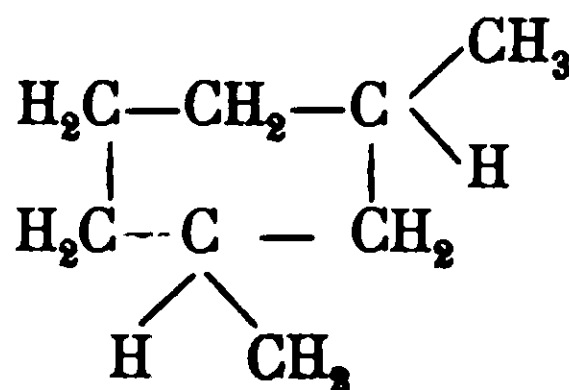
C_3H_7
|
CH
H_2C / \ CO_2H
|
HC \\ / CO_2H
C . CH_3

Bredt una catena chiusa a 4 atomi di carbonio, identica a quella ohe per altra via aveva ricavato V. Meyer ed accettata Ballo.

Non è evidente come con lo schema di Kekulè possa arrivarsi al tetraidroisoxilene. Con quello di Bredt si potrebbe invece pensare che avvenga una trasposizione di legame e che la catena a

4 atomi di carbonio passi nell' altra più stabile a 6, secondo gli schemi :

```
 |CO2|H   CH3
   |     /
H2C—C—CH
  |  |  \
  |  |.....CH3
H2C—C—CH3
     |
   |CO2|H
```

acido canforico

```
                   CH3
H2C—CH2—C <
 |       | \H
H2C—C  — CH2
    / \
   H   CH3
```

essaidroisoxilene

Ma se è possibile tutto ciò , come va che il preteso nucleo a 4 atomi di carbonio (su cui non si hanno finora notizie esatte) in parecchi casi si mostra stabilissimo ? È poi dimostrata l'esistenza dell'isopropile ?

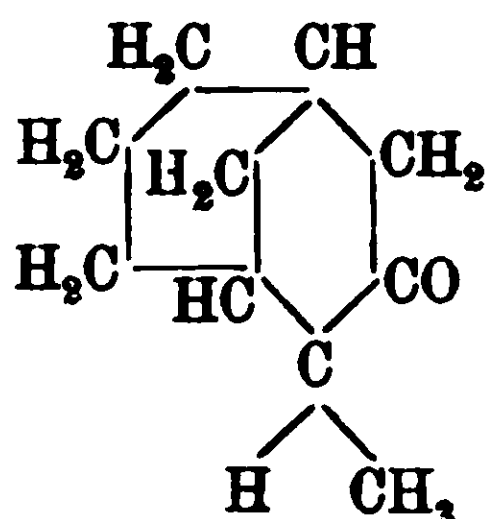
Queste ed altre considerazioni di simil genere fanno escludere per l' acido canforico qualunque formola che si è fatta derivare finora dalla canfora come acetone del tetraidrocimene.

Nè si è potuto dare alcuna rappresentazione grafica per il nitrile dell'acido canfolenico, l'isocanferossima e l'acido canfolenico, per le varie amidocanfore (sebbene non completamente studiate), per le molteplici ossicanfore conosciute (anch' esse poco studiate) e per molti altri fatti ancora.

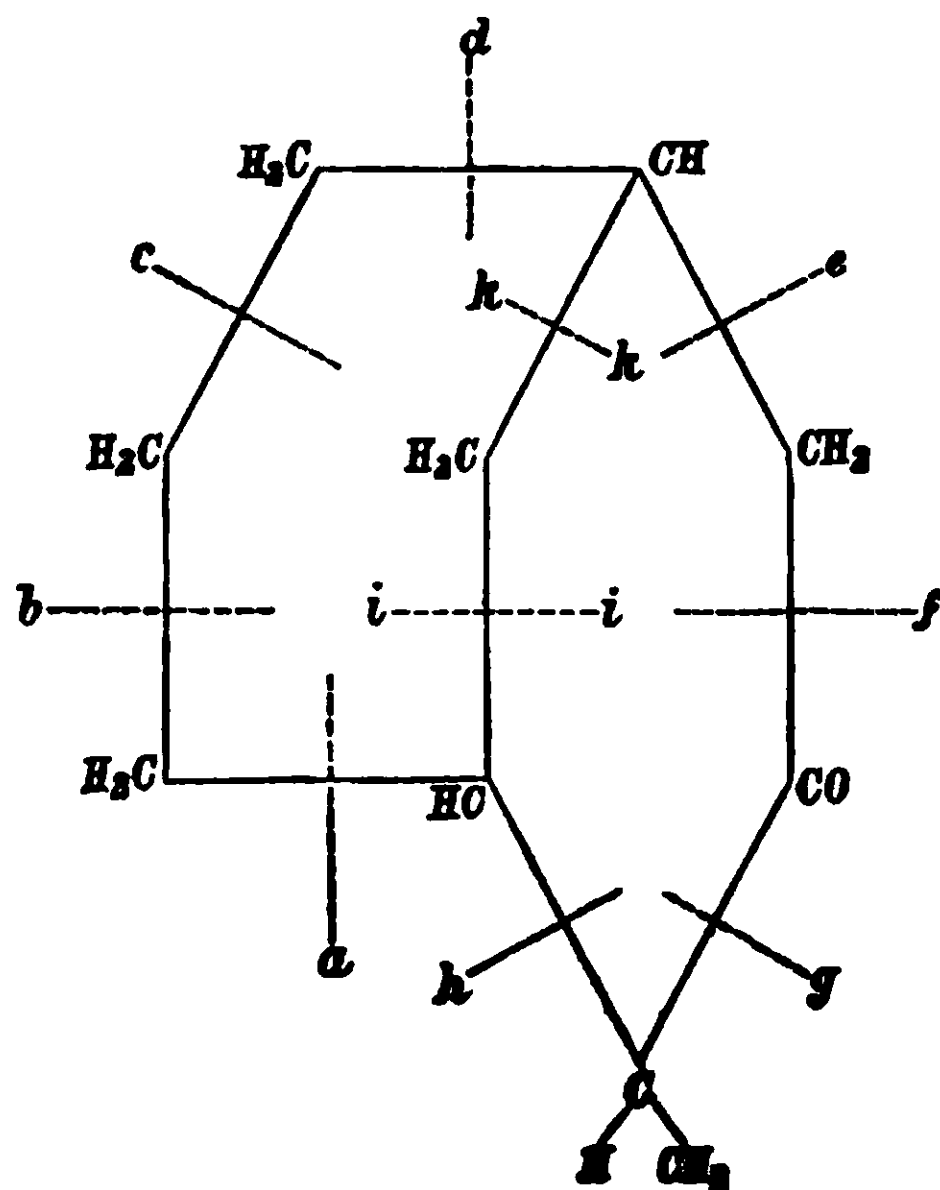
Da ciò la necessità di ricorrere a nuove formolo per rappresentare la costituzione della canfora. Ed io ne prepongo una la quale mi pare valga a spiegare senza artifizii , ma secondo i noti processi della chimica , tutti i fatti noti finora sul gruppo della canfora. Se ne rappresenti o no la vera costituzione (secondo i criterii attuali della chimica) è riservato specialmente ai lavori di sintesi dimostrarlo in seguito.

Nuova formola di costituzione della canfora.

La formola che io propongo per la canfora è la seguente:

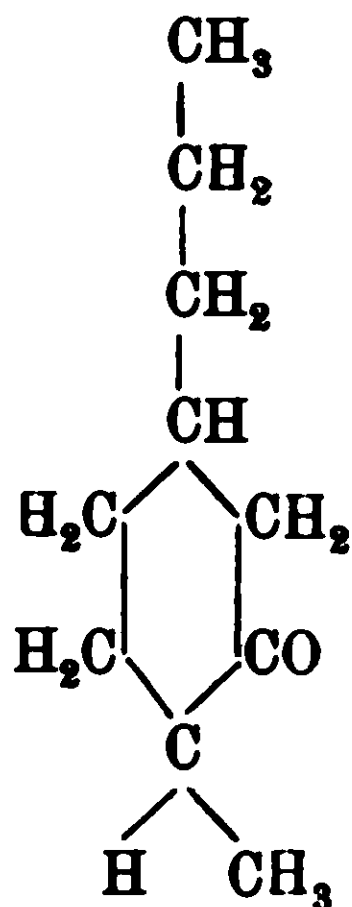
```
       H2C   CH
        /‾‾‾‾‾/\
H2C |H2C|    \ CH2
    |   |     |
H2C ‾‾HC\    /CO
          \/
          C
         / \
        H   CH3
```

Essa è costituita da due esagoni legati fra loro in posizione meta, aventi perciò due lati in comune. Contiene l' ossigeno chetonico in posizione orto rispetto al metile, unica catena laterale.

La spiegazione dei molteplici derivati della benzina che si sono finora ottenuti dalla canfora riesce semplice ed evidente pensando che sotto gli agenti diversi si può aprire ora un nucleo ed ora l'altro in varii posti.

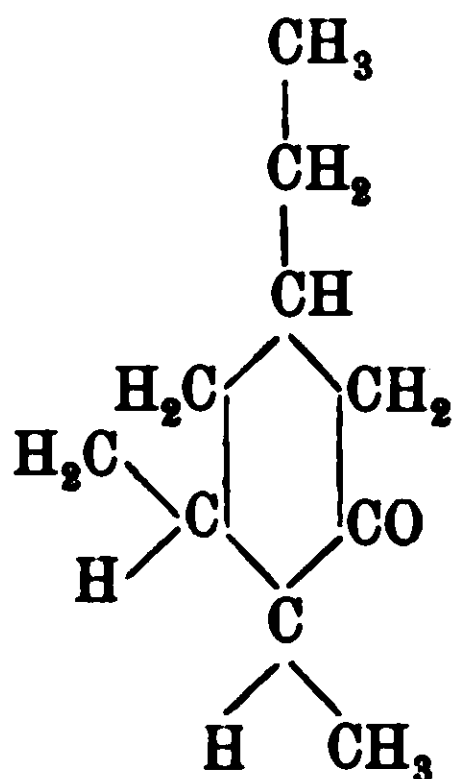
Per esaminare tutti i composti che se ne possono ricavare indico i legami successivamente con lettere *a*, *b*, c, *d*...

ed il tipo dei corpi allo stato d' idruri saturi, riuscendo poi evi-

don'e per eliminazione di idrogeno ricavarne i prodotti che ordinariamente si ottengono e che io segnerò tra parentesi:

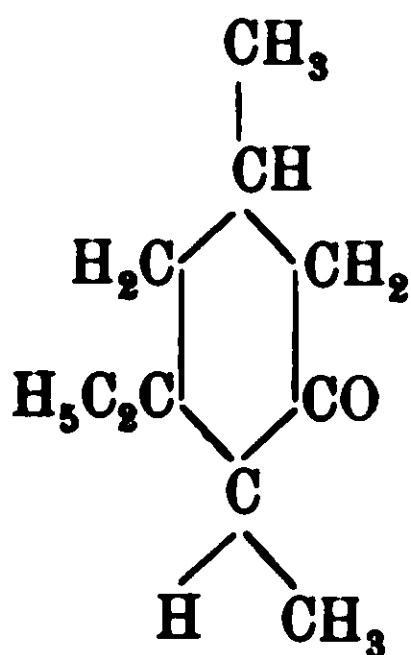
Soluzione in *a*.

```
           CH3
           |
           CH2
           |
           CH2
           |
           CH
         /    \
     H2C        CH2
      |          |
     H2C        CO
         \    /
           C
         /   \
        H     CH3
```

(cimeoe, earvacrol e tiocarvacrol)

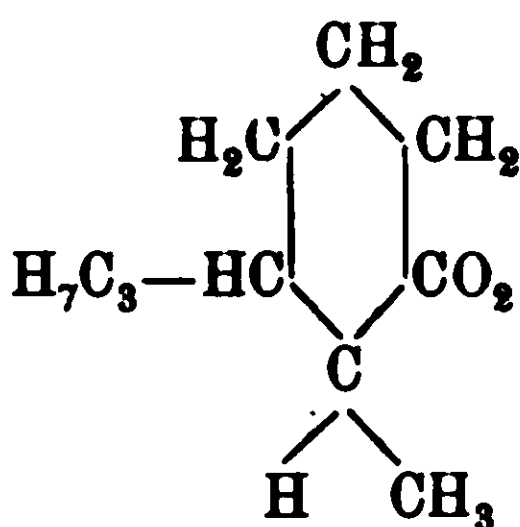
Soluzione in *b*.

```
                CH3
                |
                CH2
                |
                CH
              /    \
          H2C        CH2
  H2C      |          |
      \   C          CO
  H   /     \      /
                C
              /   \
             H     CH3
```

(diimetiletilbenzina
$CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 2 : 4$)

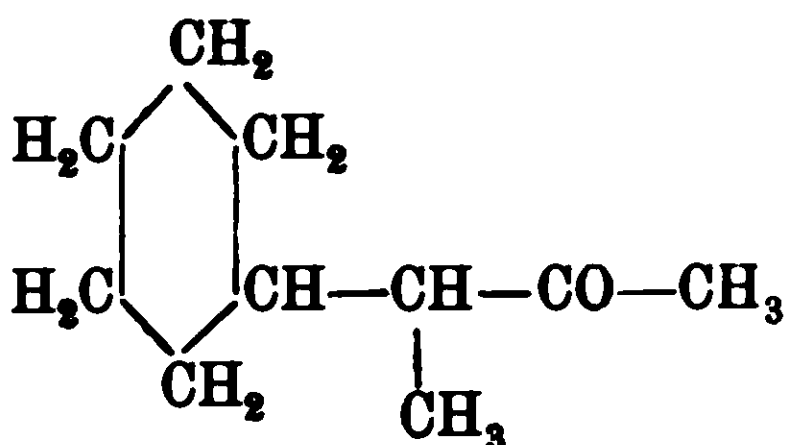
Soluzione in *c*.

```
             CH3
             |
             CH
           /    \
       H2C        CH2
        |          |
   H5C2C          CO
           \    /
             C
           /   \
          H     CH3
```

(dimetiletilbenzina
$CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 4 : 5$)

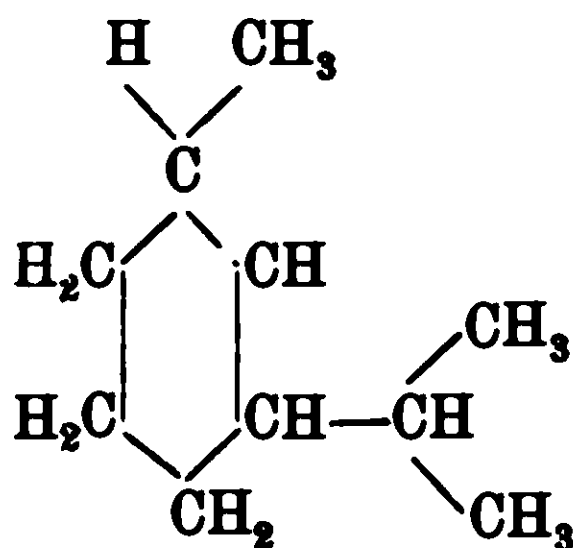
Soluzione in *d*.

```
                 CH2
               /    \
           H2C        CH2
            |          |
   H7C3—HC             CO2
               \    /
                 C
               /   \
              H     CH3
```

(ortocimene—non è stato finora constatato)

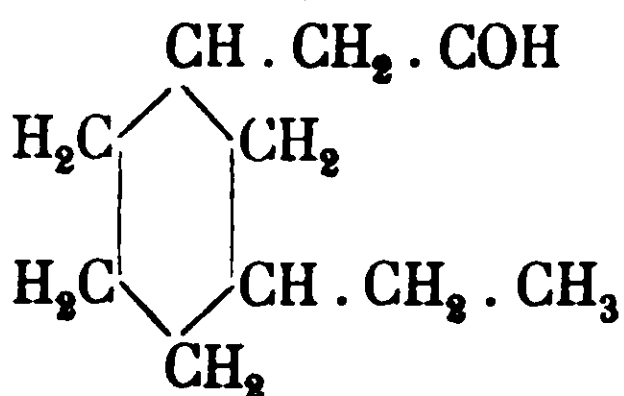
Soluzione in *e*.

```
        CH2
      /     \
   H2C       CH2
    |         |
   H2C       CH—CH—CO—CH3
      \     /    |
        CH2      CH3
```

(non si sono constatati finora corpi di questo tipo)

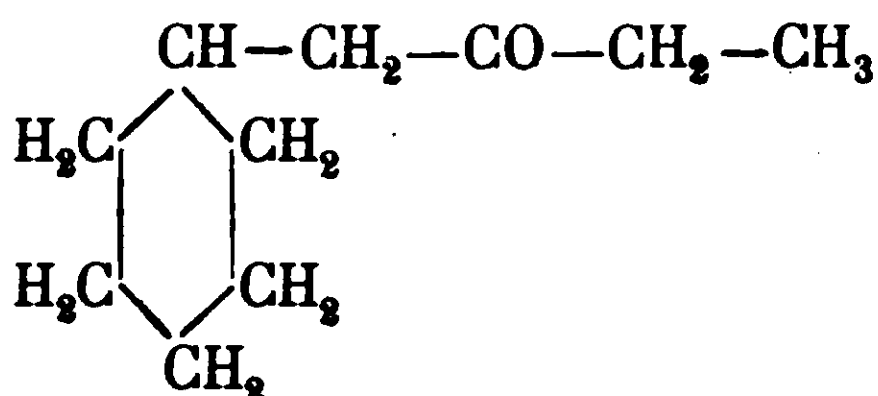
Soluzione in *f*.

```
        H   CH3
         \ /
          C
        /   \
     H2C     CH
      |       |        CH3
      |       |      /
     H2C     CH—CH
        \   /        \
         CH2           CH3
```

(metacimene con l'isopropile)

Soluzione in *g*.

$$\begin{array}{c} CH\,.\,CH_2\,.\,COH \\ H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\ |\quad\quad | \\ H_2C\diagdown\diagup CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \\ CH_2 \end{array}$$

metadietilbenzina ed isoxilene

Soluzione in *h*.

$$\begin{array}{c} CH-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \\ H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\ |\quad\quad | \\ H_2C\diagdown\diagup CH_2 \\ CH_2 \end{array}$$

butilbenzina

Con la soluzione dei legami *j* e *k* risulterebbero degl'idrocarburi con nucleo a otto atomi di carbonio, ancora sconosciuto perchè forse instabili.

È importante osservare come non soltanto vengano a ricavarsi a questo modo tutti gl' idrocarburi principali che si sono ottenuti dalla canfora, ma, ciò che è più degno di nota, in essi le catene laterali hanno appunto la costituzione e disposizione corrispondente proprio a quella sotto cui si sono constatati.

Così, oltre il cimene, il metacimene è con l' isopropile, le dimetiletilbenzine hanno che $CH_3 : CH_3 : C_2H_7 = 1 : 2 : 4 = 1 : 4 : 5$ e sono le due sole ricavate nell' azione del $ZnCl_2$. Di parecchi altri idrocarburi non si è fatta ancora menzione è ciò potrebbe attribuirsi a maggiore difficoltà nella formazione o ad inesattezza nella ricerca in mezzo al miscuglio così complesso di prodotti ohe si ottengono dalla canfora. Le discrepanze frequenti fra i varii ricercatori sui prodotti dell' azione di un medesimo reagente giustificano l'ultima ipotesi.

Io credo che sugli idrocarburi abbia detto abbastanza.

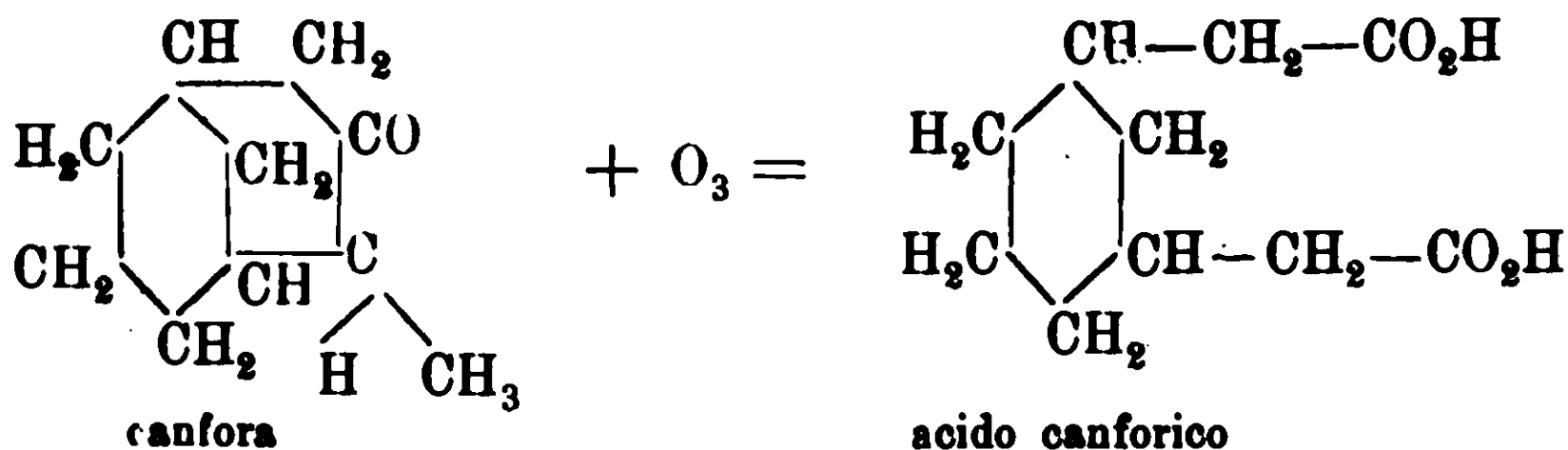
Chiara e netta emerge da questa formola la costituzione dell' acido canforico. Senza dubbio i lavori più esatti su questo argomento sono quelli di Wreden. Egli, com' è noto, sia dall'acido canforico trattato con acido iodidrico o acido cloridrico sia dall'acido canfanico (l'acido lattonico corrispondente al canforico) ottenne gl' idrocarburi C_8H_{14} e C_8H_{16}, che dimostrò essere tetra ed essaidroisoxilene; ed ammise definitivamente fin dal 1872 che l'acido canforico fosse un acido tetraidroisoxilenbicarbonioo.

Siccome però non seppe trovare la relazione grafica che lo legava alla canfora, (di cui non diede formola) e non studiò bene l'acido mesocanforico emise nel 1877 per questo acido e pel canforico le formolo note, che non sono state accettate dai chimici.

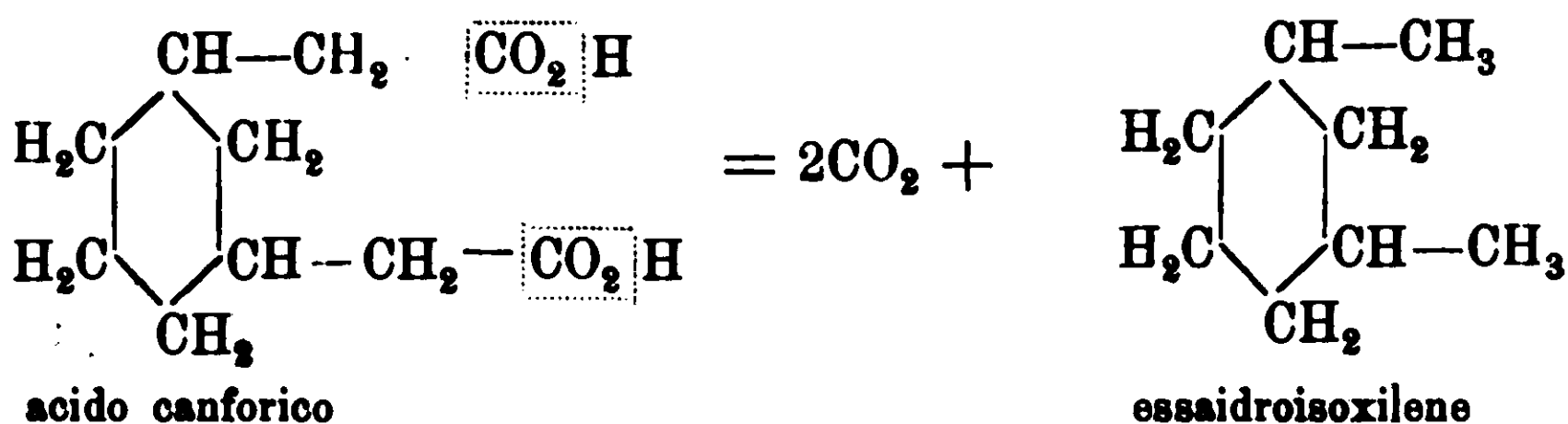
Io rievoco ora quell' idea fondata sopra un fatto sperimentale incontrastabile e ne dò la spiegazione con la formola da me pr posta.

Difatti, siccome l' acido canforico contiene lo stesso numero di atomi di carbonio e d'idrogeno della canfora e si forma soltanto per addizione di tre atomi di ossigeno, non si può fare a meno di ammettere la soluzione di continuo in un esagono nel posto che io ho indicato con la lettera *g*.

Donde l'equazione:

```
       CH  CH2                              CH—CH2—CO2H
      /  \   \                              /  \
 H2C     |CH2| CO                      H2C      CH2
  |      |   |        + O3 =             |       |
 CH2      ——— C                         H2C      CH—CH2—CO2H
    \   / CH  / \                          \   /
     CH2     H   CH3                        CH2
  canfora                                acido canforico
```

Il CO diventa carbossile pigliando OH e la catena libera CH_3, la sola catena laterale che esista nella mia formola, si ossida normalmente in CO_2H.

Per l'azione dell'HJ o del'HCl o per distillazione secca del sale di rame vengono eliminati i due carbossili secondo l'equazione:

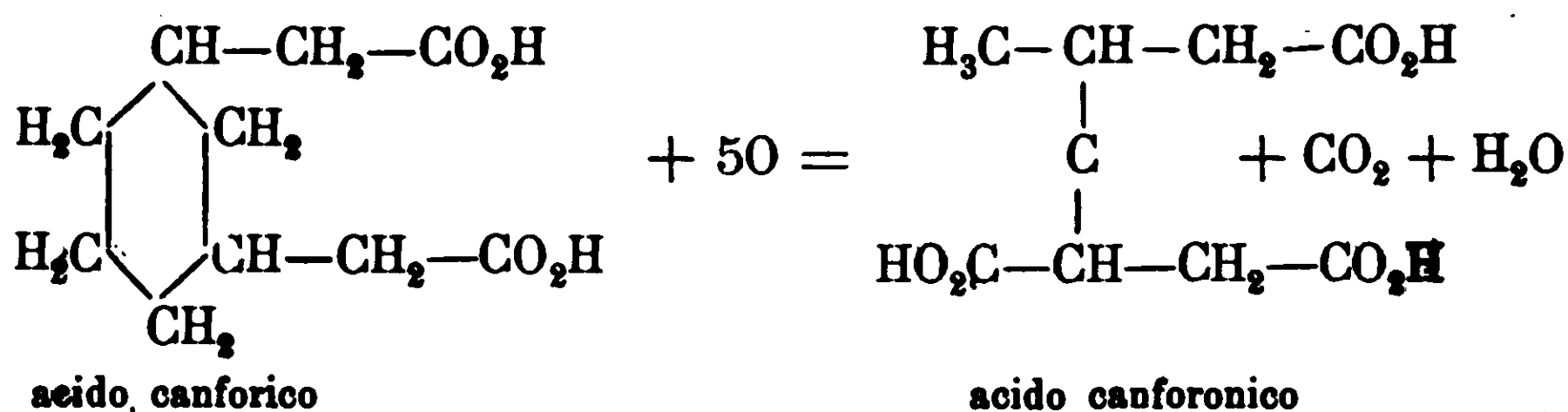
```
       CH—CH2 [CO2]H                                  CH—CH3
      /  \                                           /  \
 H2C      CH2                                   H2C      CH2
  |        |                      = 2CO2 +       |        |
 H2C      CH—CH2—[CO2]H                         H2C      CH—CH3
    \   /                                          \   /
     CH2                                            CH2
 acido canforico                               essaidroisoxilene
```

o si formano essaidroisoxilene e poi tetraidroisoxilene e gli altri idrocarburi C_8H_{14} la cui diversità dipende molto probabilmente dall' isomero geometrico dell' acido canforico dal quale derivano, come vedremo in seguito.

L' acido canforico sarebbe quindi l' acido bicarbonico dell' isodietilessaidrobenzina, corrispondente agli acidi essaidroftalici, con i quali ha identico il comportamento.

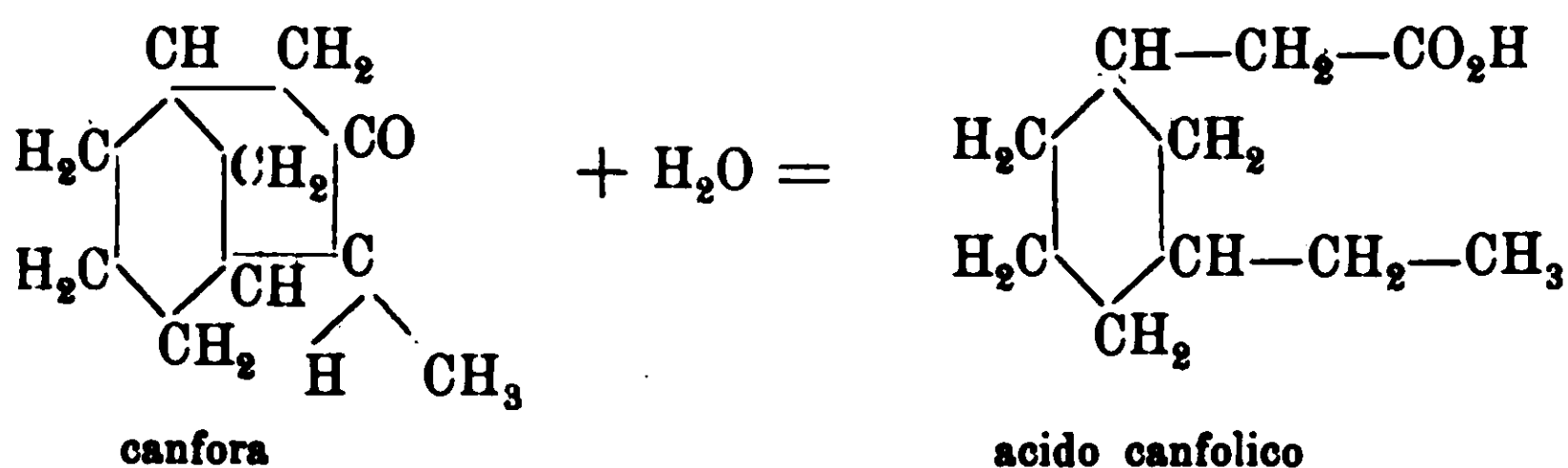
Similmente si spiega il resto del processo di ossidazione e specialmente la formazione dell'acido canforonico. Quest'acido $C_9H_{14}O_6$

contiene un CH_2 meno della canfora e tre carbossili. Si forma assieme all' acido canforico dalla canfora e anche per prolungata ossidazione con HNO_3 dell' acido canforico. L' HNO_3 dopo aver dato origine dalla canfora all' acido canforico, continua quindi ad agire sulla molecola di questo, aprendo l' altro nucleo — con perdita di CH_2. Non si hanno ancora dati sufficienti per fissare dove avvenga la rottura nell' esagono; ma tanto per dare una rappresentazione concreta, sia pure precaria, scrivo l'equazione:

```
     CH—CH2—CO2H                        H3C—CH—CH2—CO2H
H2C/   \CH2                                 |
   |   |                + 5O =              C           + CO2 + H2O
H2C\   /CH—CH2—CO2H                         |
     CH2                              HO2C—CH—CH2—CO2H
```

acido canforico — acido canforonico

Anche per idratazione si apre il nucleo della canfora nel posto *g* e si forma l'acido canfolico:

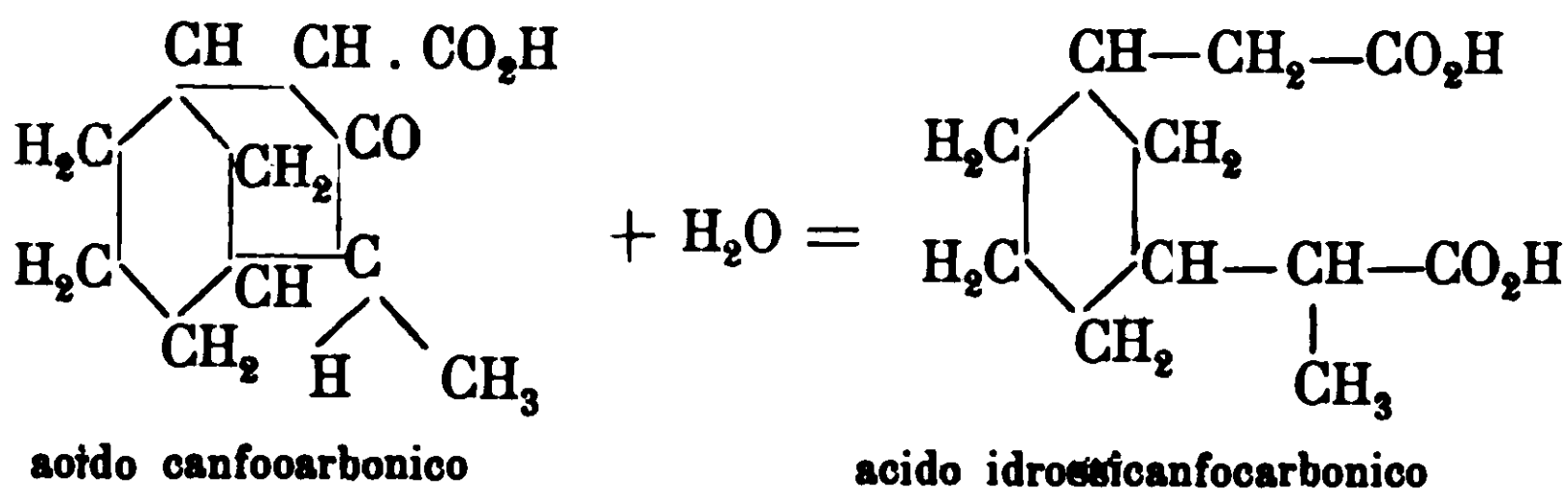
```
     CH   CH2                               CH—CH2—CO2H
H2C/  \  |  \CO                        H2C/   \CH2
   |   CH2|          + H2O =              |   |
H2C\  /CH—C                            H2C\   /CH—CH2—CH3
     CH2   / \                               CH2
          H   CH3
```

canfora — acido canfolico

il quale, com'è noto, ossidato fornisce gli acidi canforico e canforonico, e per distillazione secca del sale di calcio o per trattamento con Ph_2O_5 il canfolene C_9H_{16}.

Intepretazioni simili a quella dell'acido canfolico si possono addurre per tutti gli altri processi nei quali si è ammessa la rottura del nucleo della canfora, così:

1° Per l'acido idrossicanfocarbonico $C_{11}H_{18}O_4$ di Haller si ha:

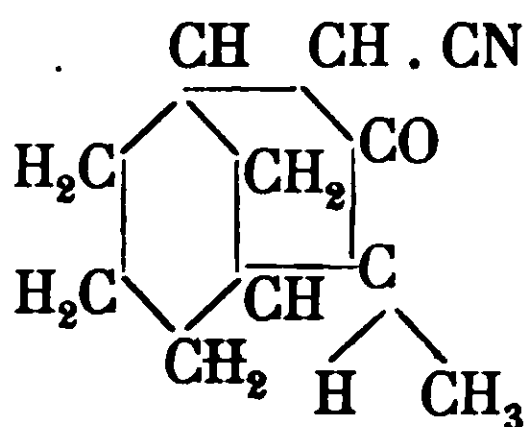
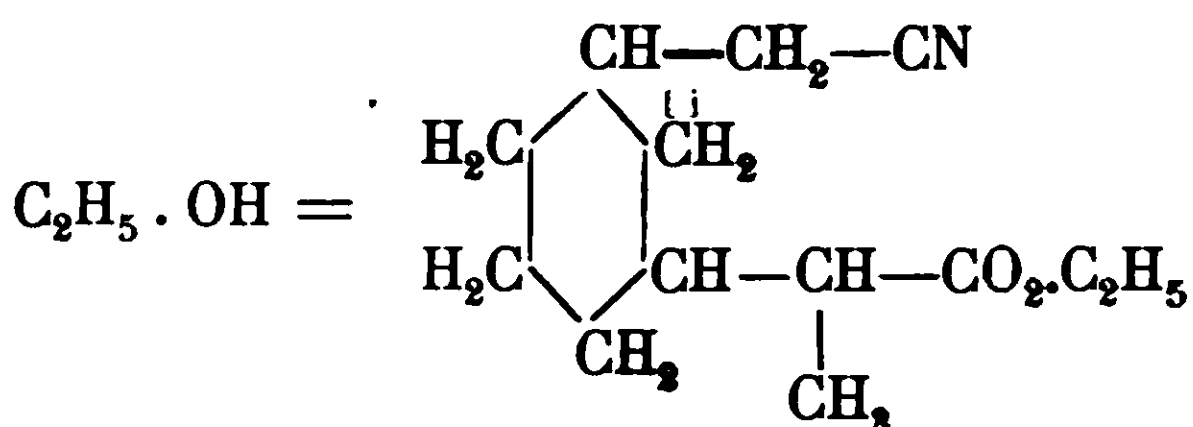
```
     CH   CH.CO2H                           CH—CH2—CO2H
H2C/  \  |  \CO                        H2C/   \CH2
   |   CH2|          + H2O =              |   |
H2C\  /CH—C                            H2C\   /CH—CH—CO2H
     CH2   / \                               CH2    |
          H   CH3                                   CH3
```

acido canfocarbonico — acido idrossicanfocarbonico

2° Pel composto che Haller ottenne trattando la cianocanfora con alcool e sodio e che dimostrò essere il nitrile dell'acido idrossicanfocarbonico, perchè saponificato con KOH ne dà l'etere etilico si ha pure:

CH CH . CN
H_2C CH_2 CO
H_2C CH C
CH_2 H CH_3

cianocanfora

$C_2H_5 . OH =$

$CH—CH_2—CN$
H_2C CH_2
H_2C $CH-CH—CO_2.C_2H_5$
CH_2 CH_3

nitrile dell'acido idrossicanfocarbonico

3° Per l'anidride della canferossima e suoi derivati: canfilammina, isocanferossima e acido canfolenico si può immaginare la rottura nel posto che io ho indicato con la lettera *f*, secondo gli schemi:

CH CH H
H_2C CH_2 CN OH
H_2C CH C
CH_2 H CH_3

canferossima

=

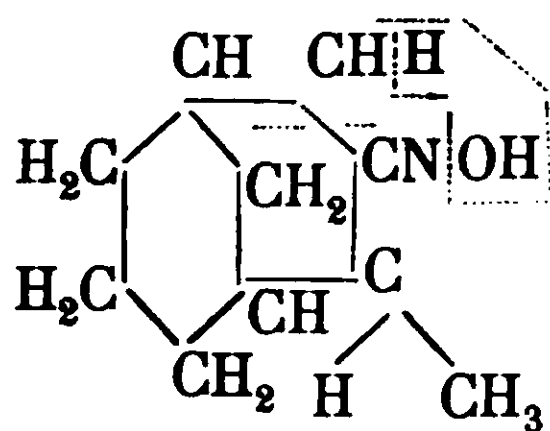
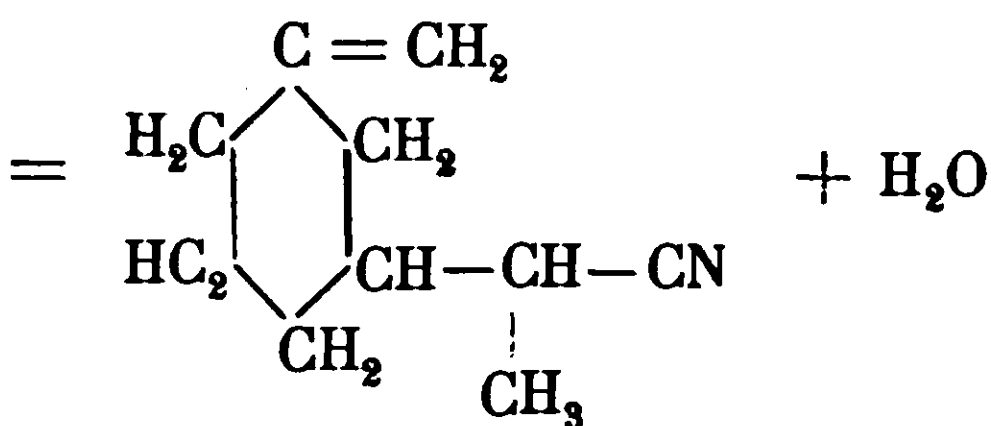
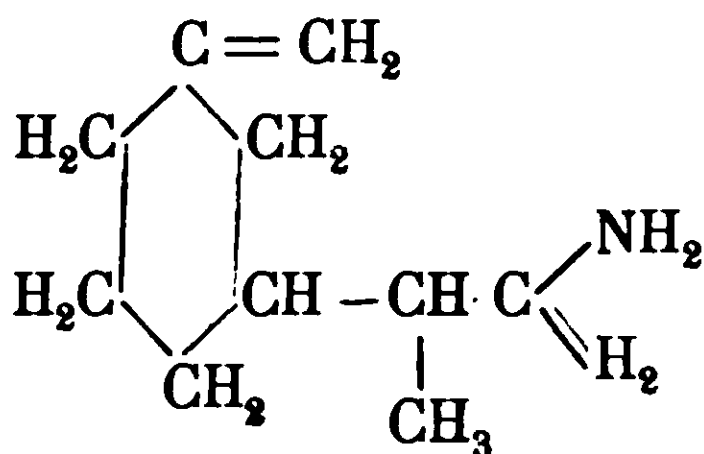
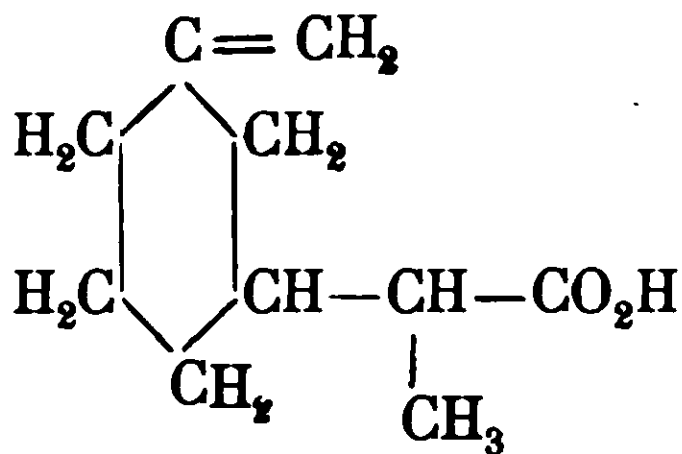
$C = CH_2$
H_2C CH_2
HC_2 $CH-CH-CN$
CH_2 CH_3

anidride della canferossima

$+ H_2O$

$C = CH_2$
H_2C CH_2
H_2C $CH-CH \cdot C$ NH_2 / H_2
CH_2 CH_3

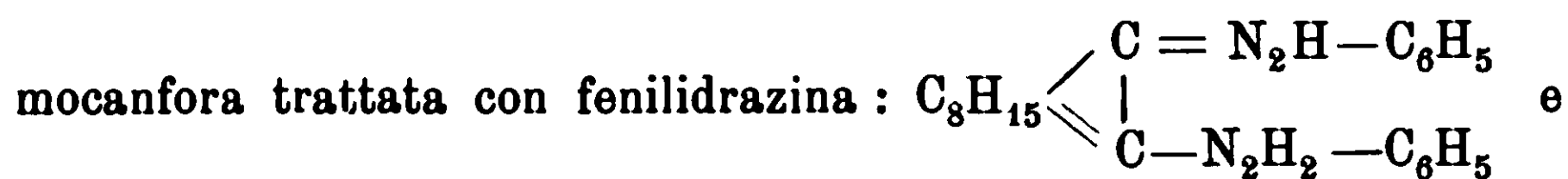
canfilammina

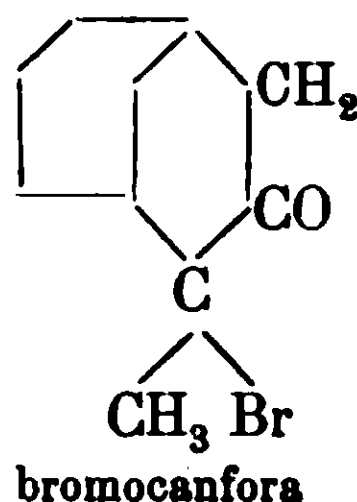
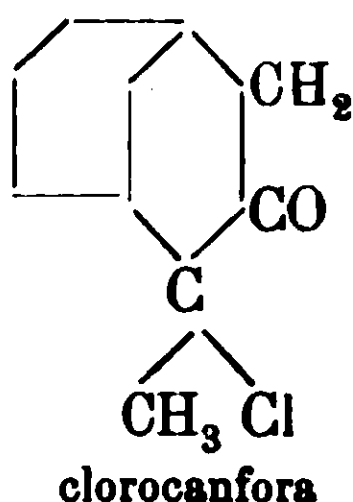
$C = CH_2$
H_2C CH_2
H_2C $CH—CH—CO_2H$
CH_2 CH_3

acido canfolenico

Senza dubbio queste formole sono del tutto arbitrarie, non essendo stato ricercato finora se esista o no in tali composti il nucleo della benzina. Si sa soltanto che l'anidride della canferossima si comporta come un nitrile, l'acido canfolenico come contenente il carbossile e la canfilammina come le basi della serie grassa rispetto all'acido nitroso. Una prima conferma per queste formole

si potrebbe soltanto trovare nell' identità che pare esista tra il canfolene C_9H_{16} che si ricava per distillazione del canfolato di calcio e l' idrocarburo C_9H_{16} che si ottiene con la distillazione secca del canfolenato di calcio.

Costituzione dei prodotti di sostituzione della canfora.

Per la cloro e bromocanfora è stato dimostrato da Balbiano la presenza dell' ossigeno chetonico. Lo stesso chimico dai caratteri della canfildifenildiidrazina che ottenne dalla cloro— o bromocanfora trattata con fenilidrazina : $C_8H_{15}\left\langle \begin{array}{l} C = N_2H - C_6H_5 \\ | \\ C - N_2H_2 - C_6H_5 \end{array}\right.$ e dal suo comportamento rispetto all'HCl dedusse che il Cl e il Br si trovino uniti ad un atomo di carbonio terziario, (così spiega l'indifferenza dell'alogeno alla sostituzione) e inoltre che la posizione dei due carbonii portanti uno l'ossigeno e l'altro il Cl o Br sia l'orto.

Le formole che io propongo soddisfano a queste condizioni :

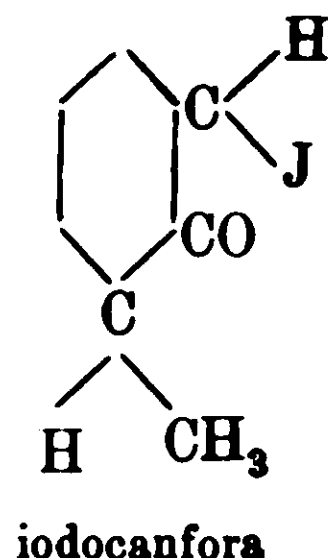
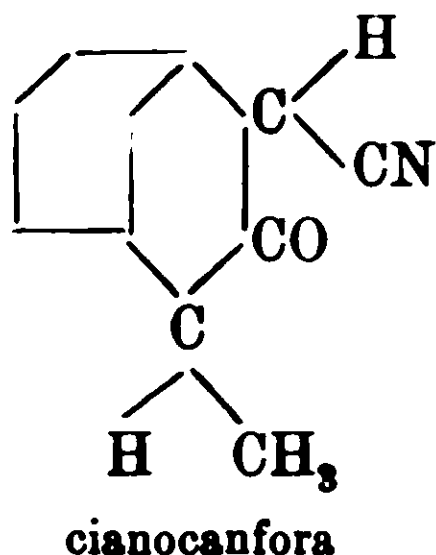
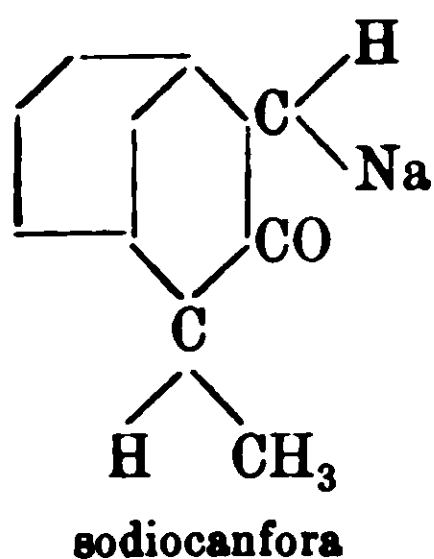
CH_2 / CO / C / CH_3 Cl	CH_2 / CO / C / CH_3 Br
clorocanfora	**bromocanfora**

Il resto delle reazioni della cloro— e bromocanfora sono in perfetto accordo con le formole che io propongo e lascio al lettore la cura di constatarlo.

A proposito della stereochimica del gruppo della canfora mi occuperò poi della β-clorocanfora e β-bromocanfora instabili e del loro passaggio negl'isomeri stabili.

Per la cloro- e bromocanfora che si ottengono per l'azione degli acidi ipocloroso sulla canfora lo studio fatto finora è molto incompleto per poter dir quale posto vanno ad occupare il Cl e il Br.

Degli altri composti monosostituiti la iodo — e la cianocanfora si sono preparate per l'azione del jodio e del cianogeno sulla sodiocanfora.

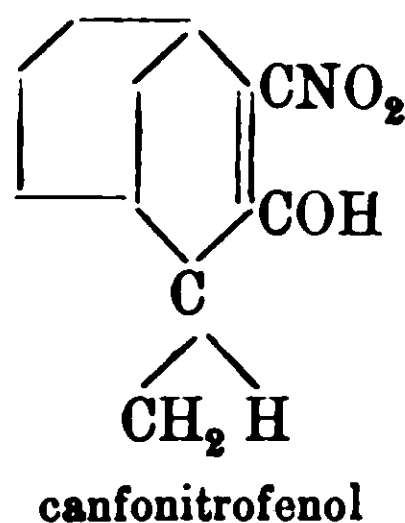
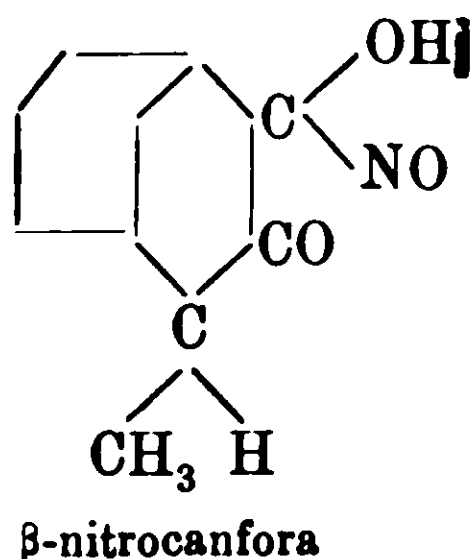
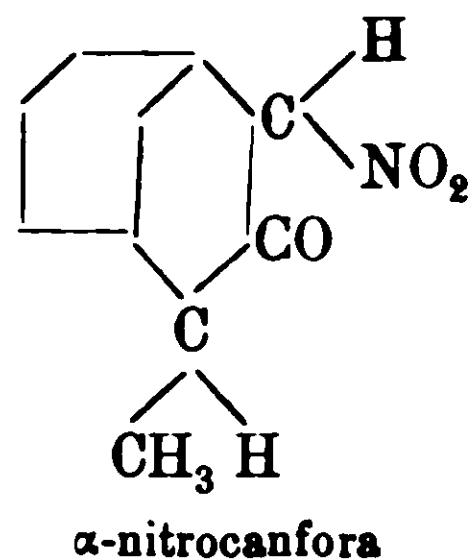
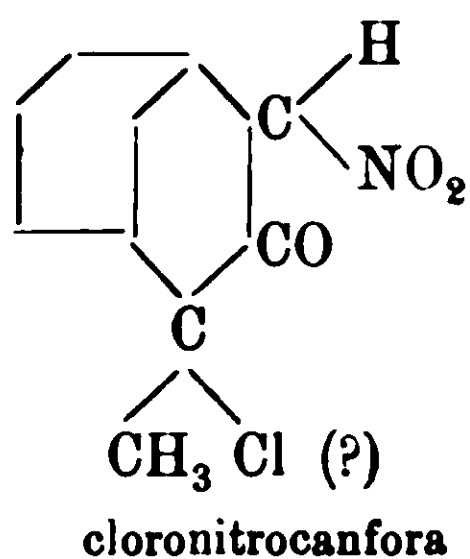
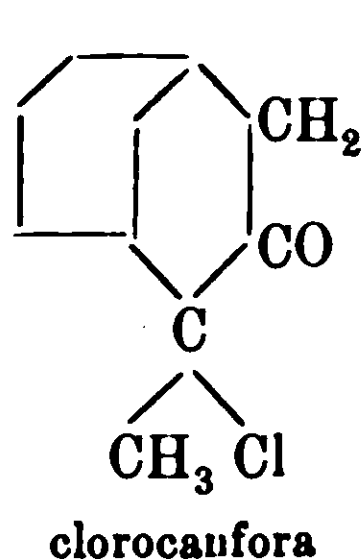
Siccome la cianocanfora contiene un H sostituibile dai metalli e dai radicali alcoolici, debbono ammettersi le formolo:

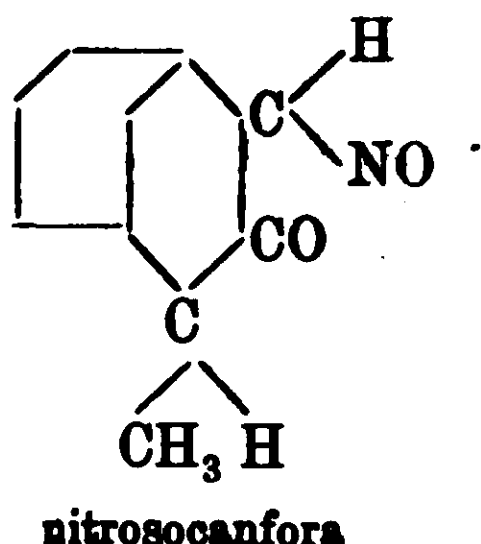
C(H)(Na), CO, C, H CH$_3$	C(H)(CN), CO, C, H CH$_3$	C(H)(J), CO, C, H CH$_3$
sodiocanfora	cianocanfora	iodocanfora

Formolo simili ho già proposto per gli acidi canfocarbonico e idrossicanfocarbonico, anch'essi derivati della sodiocanfora. Questi schemi trovano conferma nel fatto sperimentale della preparazione della cloro— e bromocanfora dall'acido cloro— e bromocanfocarbonico.

Le nitrocanfore si preparano dalla cloro— e bromonitrocanfora, trasformandole in cloro—, nitro— e bromonitrocanfora ed eliminando poi il cloro e il bromo. L'α-nitrocanfora si sa che funziona da acido, contiene il carbonile e si trasforma in canfonitrofenol. La β-nitrocanfora si comporta come un fenolo e contiene il gruppo NO.

Queste relazioni riescono evidenti con gli schemi:

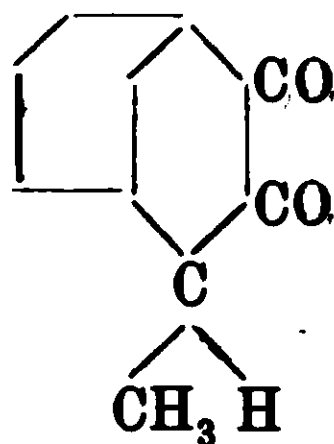
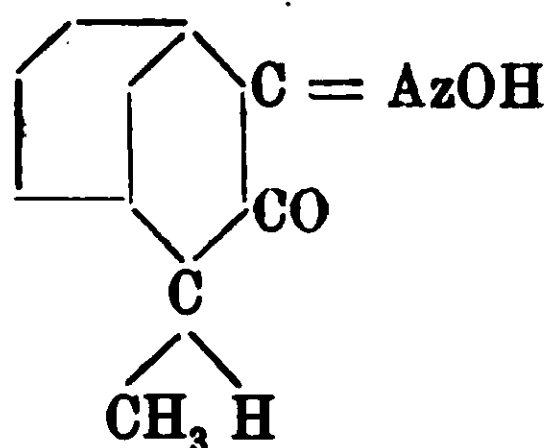
clorocanfora — cloronitrocanfora — α-nitrocanfora

β-nitrocanfora — canfonitrofenol

Similmente alla nitrosocanfora di Cazeneuve, preparata per riduzione prolungata della cloronitrocanfora, può attribuirsi la costituzione:

H
C
NO
CO
C
CH_3 H

nitrosocanfora

ed all'isonitrosocanfora di Claisen e Manasse e al chinone che ne deriva:

C = AzOH
CO
C
CH_3 H

CO
CO
C
CH_3 H

I composti bi— e trisostituiti sono stati finora poco studiati, e mi riservo di parlarne in seguito a nuovi lavori sperimentali.

Mi resta a fare qualche cenno delle amidocanfore, delle ossicanfore e dei derivati solfonici, composti i quali sono importanti per il numero di casi d' isomeria che presentano; però sono stati finora poco bene studiati, per le difficoltà che s' incontrano nel prepararli.

Le varie amidocanfore di caratteri del tutto diversi si spiegano bene rammentando la costituzione che ho proposto per i corpi dai quali esse provengono:

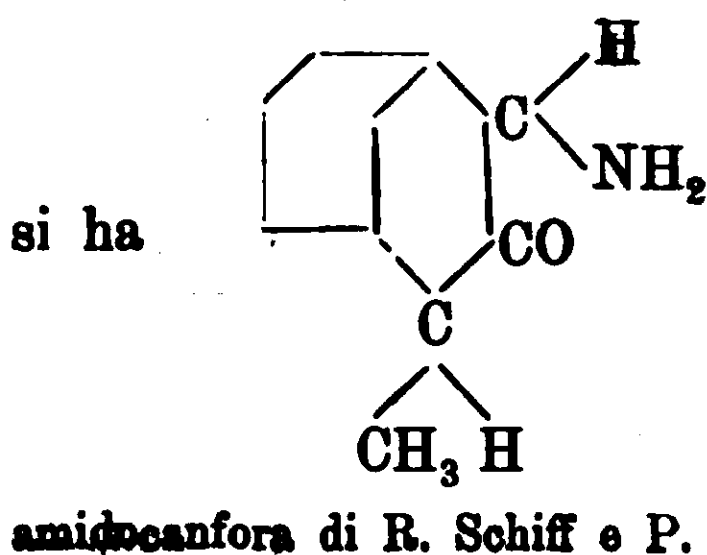
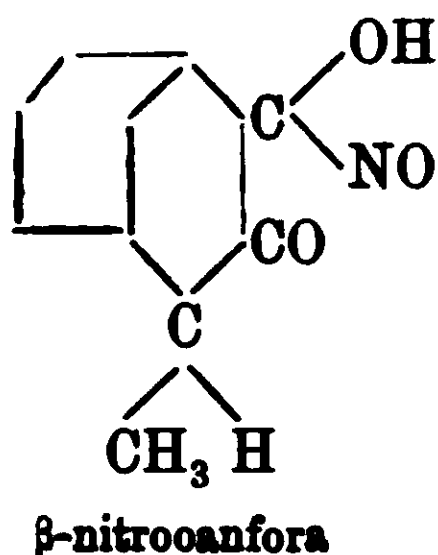
1° dalla

OH
C
NO
CO
C
CH_3 H

β-nitrocanfora

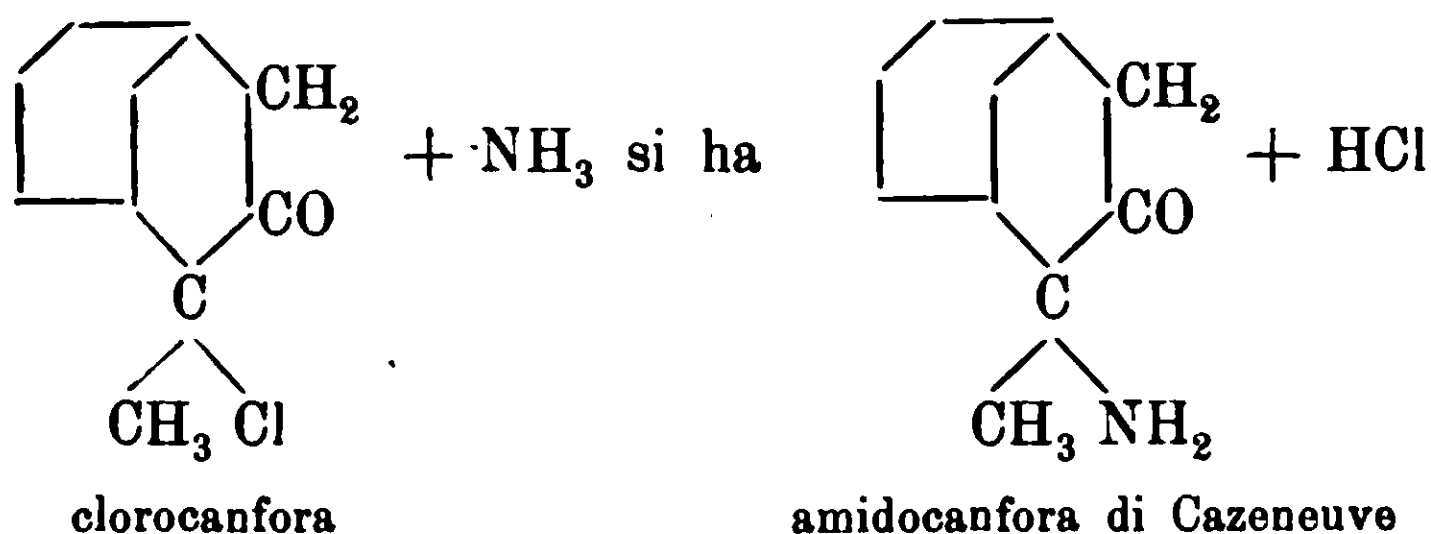
si ha

H
C
NH_2
CO
C
CH_3 H

amidocanfora di R. Schiff e P. Maissen

2° per trasposizione si passa all'isomero ottenuto dagli stessi autori, e non ancora studiato.

3° Dalla

CH_2 / CO / C / CH_3 Cl $+ NH_3$ si ha CH_2 / CO / C / CH_3 NH_2 $+ HCl$

clorocanfora — amidocanfora di Cazeneuve

4° Dalla clorocanfora di Wheeler un' amidocanfora pure diversa dalla precedente.

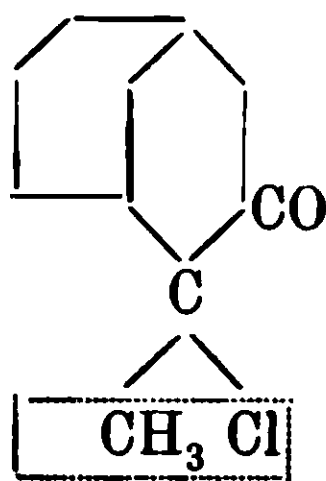
Le prime tre amidocanfore diverse non si potevano affatto spiegare con la formola di Kekulè, nella quale si ha soltanto un CH_2 cui può legarsi in tutti e tre i casi l' NH_2, e perciò l' amidocanfora di R. Schiff e quella di Cazeneuve avrebbero dovuto essere identiche — ciò che nel fatto non è.

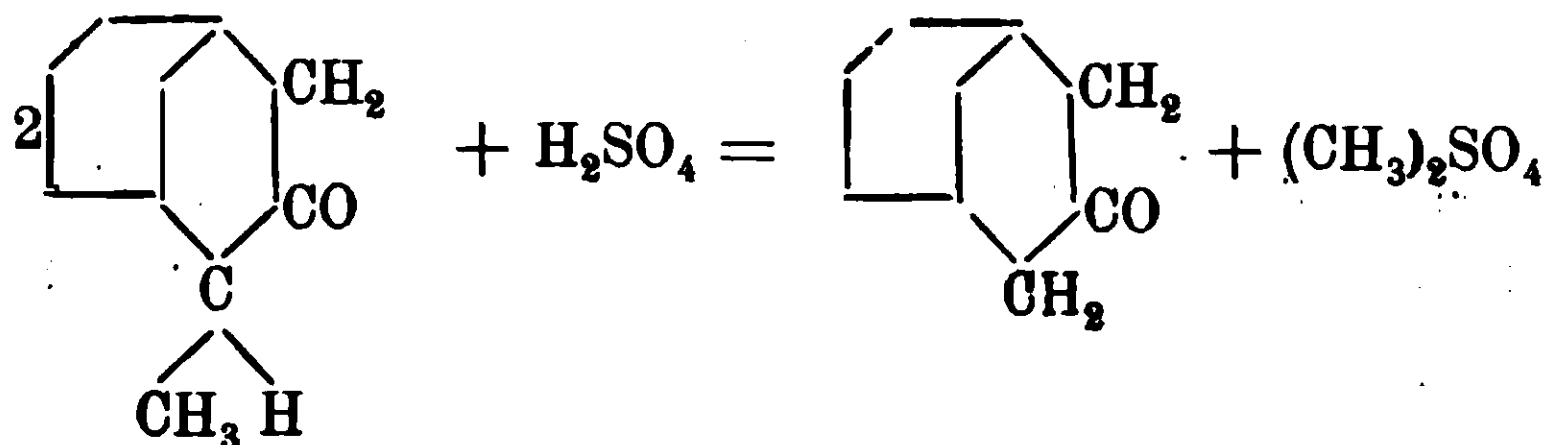
Lo stesso può ripetersi per le varie ossicanfore, ancora molto meno studiate.

Finalmente una conferma valida per la formola di costituzione della canfora che io ho proposto si riscontra, io credo, nell'azione dell'acido solforico sulla clorocanfora, descritta con la sua solita cura e sagacia recentemente da Cazeneuve, come anche nell'azione sulla canfora medesima.

Lasciando a questo chimico di occuparsi a ricercare l' intima costituzione di tali derivati solfonici, mi preme soltanto mettere in evidenza per ora che durante l'azione dell' acido solforico sulla clorocanfora si sviluppa CH_3Cl e che il rendimento principale in questa reazione è di composti i quali contengono un $—CH_3$ meno della canfora.

La formola da me proposta per la clorocanfora spiega molto chiaramente questi fatti :

CO / C / CH_3 Cl

Anche il canfrene che si ottiene dalla canfora trattata con H_2SO_4 contiene CH_2 in meno, come poteva prevedersi a priori con l'equazione:

```
   /‾‾‾‾\/\CH2                      /‾‾‾‾\/\CH2
 2|    |   |     + H2SO4 =         |    |   |     + (CH3)2SO4
   ‾‾‾‾‾\ /CO                       ‾‾‾‾‾\ /CO
         C                                CH2
        / \
     CH3   H
```

Nel canfrene infatti l'ossigeno resta di funzione acetonica.

Quasi tutte le deduzioni della fisica molecolare sono, in accordo con le formole che io propongo, sebbene lo siano ugualmente con altre. E però si può dire con A. Baeyer che lo stato attuale di questa parte della scienza non è tale da risolvere le questioni della struttura molecolare, e che soltanto i metodi chimici di analisi e di sintesi ci possono dare la sicurezza sul concatenamento degli atomi.

Il mentono e il mentol sebbene si possano paragonare per la funzione dell' ossigeno rispettivamente alla canfora e al borneol, pure io credo hanno nucleo fondamentale diverso. Basta citare per ora i due fatti che dal mentono e dal mentol per eliminazione di idrogeno non si sono ottenuti la canfora e il borneol, nè viceversa per idrogenazione; e per l' azione dei disidratanti sul mentono e sul mentol non si è mai ricavata quella varietà d'idrocarburi appartenenti a serie diverse che si ottengono con la canfora.

Palermo. Istituto chimico dell'Università. Marzo 1881.

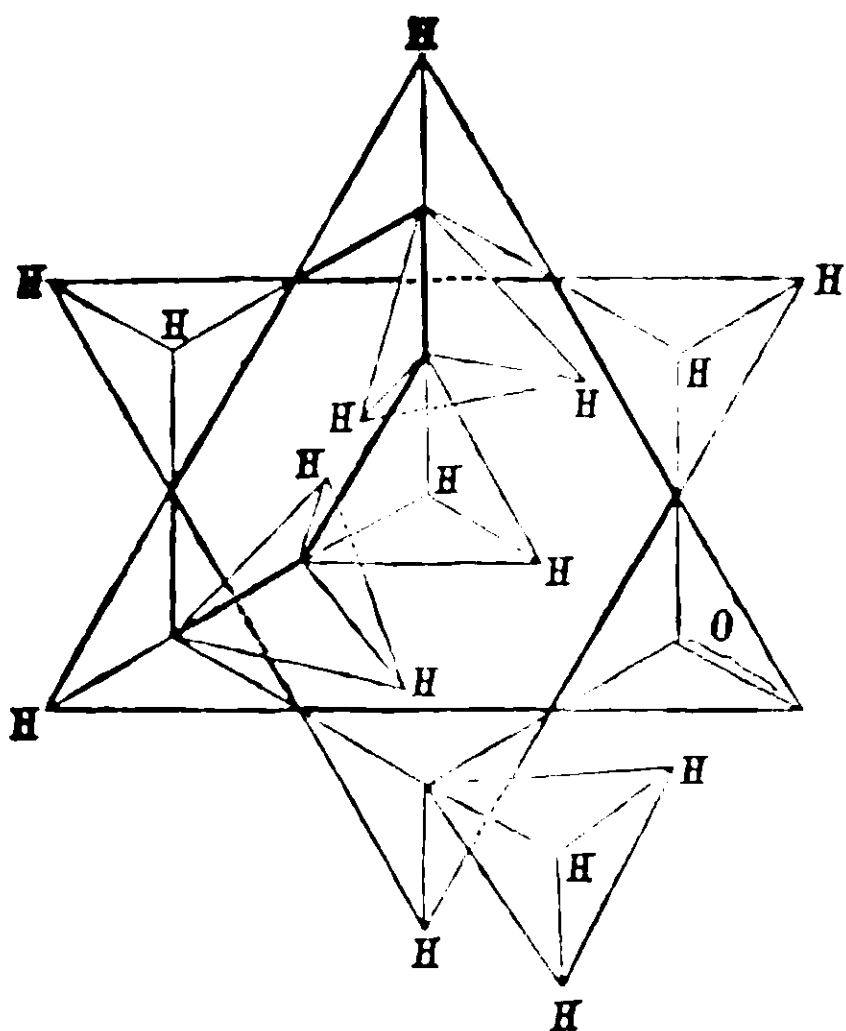
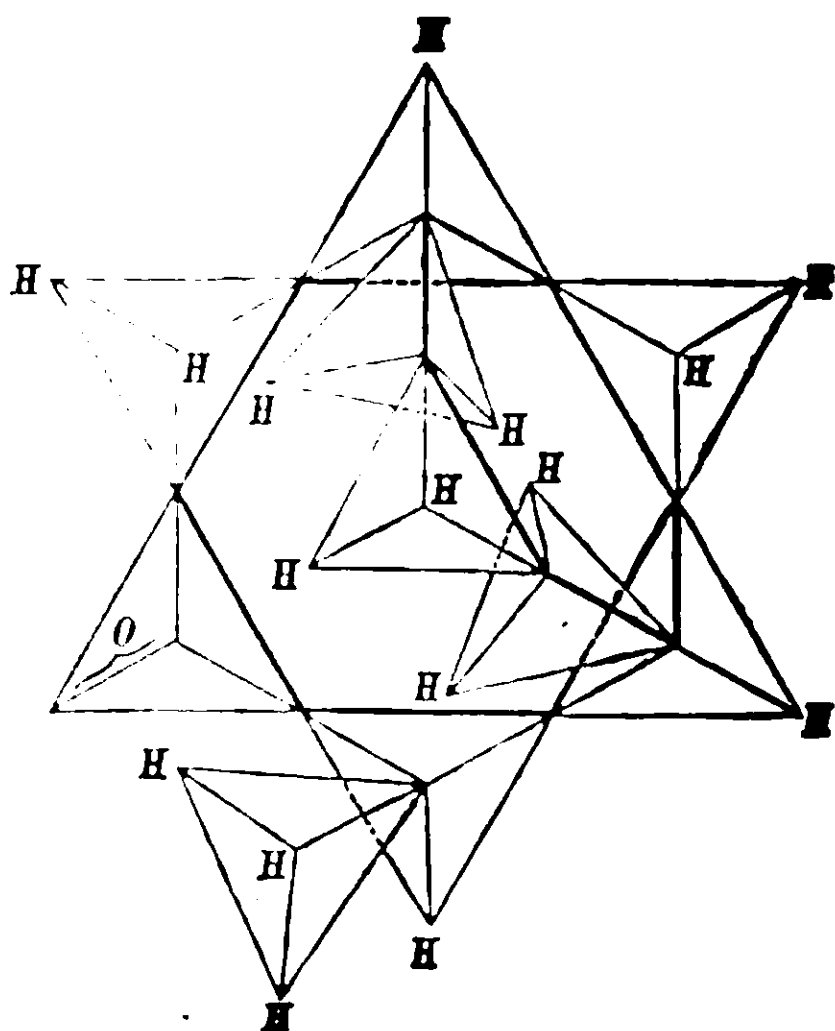
Stereochimica del gruppo della canfora;

memoria II. di G. ODDO.

Nel gruppo della canfora si riscontrano un buon numero di fatti che possono spiegarsi per ora soltanto con la stereochimica. Si conoscono una canfora destrogira ed una sinistrogira, varii borneoli che da queste pigliano origine, cloro— e bromocanfore stabili e instabili e varii acidi canforici, come può vedersi nei quadri sinottici.

Questi corpi isomeri sono stati finora indicati col nome d' isomeri fisici. È meglio però sostituire a questa espressione l' altra d' isomeri geometrici o stereoisomeri, perchè non si può fissare esattamente dove finisca l' isomeria chimica per dar luogo all'isomeria fisica, essendo tutte le proprietà funzioni dei pesi atomici e degli aggruppamenti molecolari.

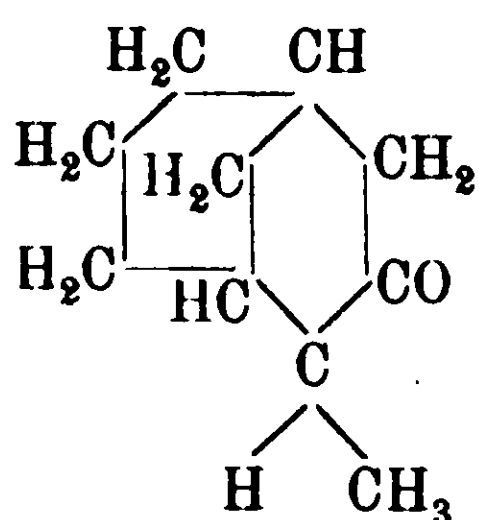
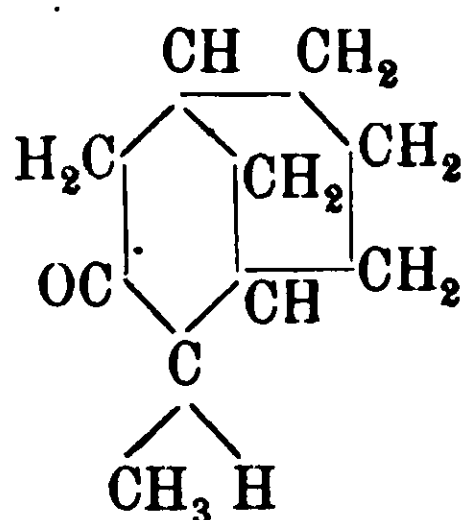
La stereochimica abbraccia tutti questi casi d' isomeria, e ne lascia prevedere spesso il numero possibile.

I. *Canfore.* Rappresento anzitutto nello spazio con l' atomo di carbonio tetraedrico la formola che io ho proposto per la canfora:

canfora destrogira   canfora sinistrogira

Nel piano si possono tradurre con gli schemi :

```
      H2C   CH                         CH   CH2
H2C/ |H2C|/  \CH2               H2C/  \  |CH2|\CH2
H2C\  HC  \  /CO                 OC\   /CH    /CH2
            C                           C
           / \                         / \
          H   CH3                    CH3  H
```

canfora destrogira

```
```

canfora sinistrogira

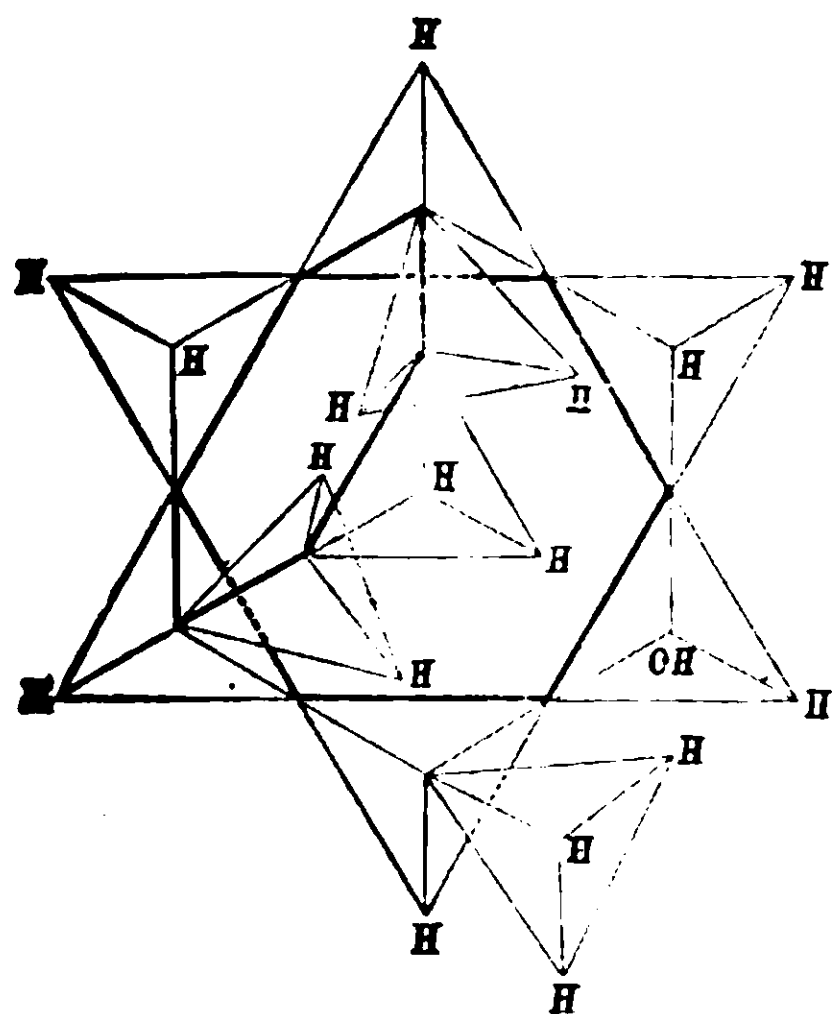
Prima di andare oltre mi occorre dire che per gli stereoisomeri adotterò la nomenclatura proposta da A. Baeyer a proposito degli acidi idroftalici.

Considerando che un piano passi per i centri di gravità degli atomi di carbonio sotto forma tetraedrica nel nucleo a cui è legato il CH_3, e che questo piano si disponga normalmente alla visuale dell'osservatore, chiamerò *cis* gl'isomeri nei quali le catene laterali in considerazione si troveranno al di qua del piano, *trans* quelli nei quali si troveranno al di là del piano, e *cis-trans* se giacciono porzione da una parte e porzione dall'altra.

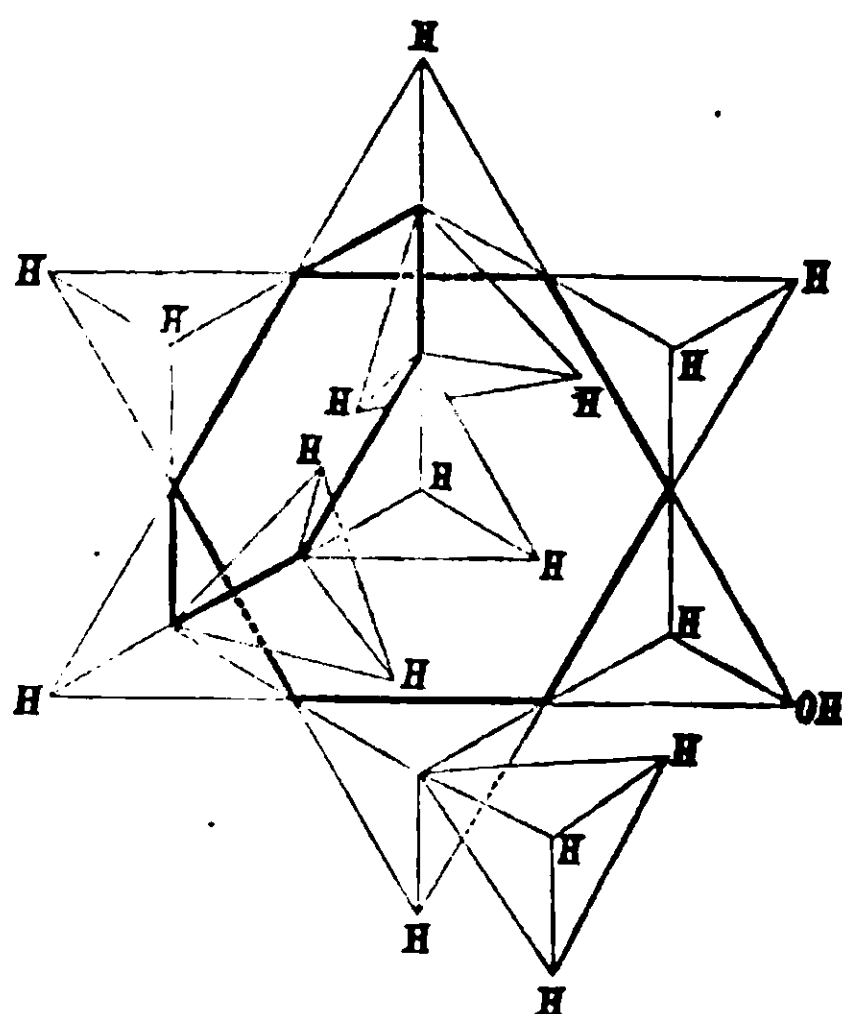
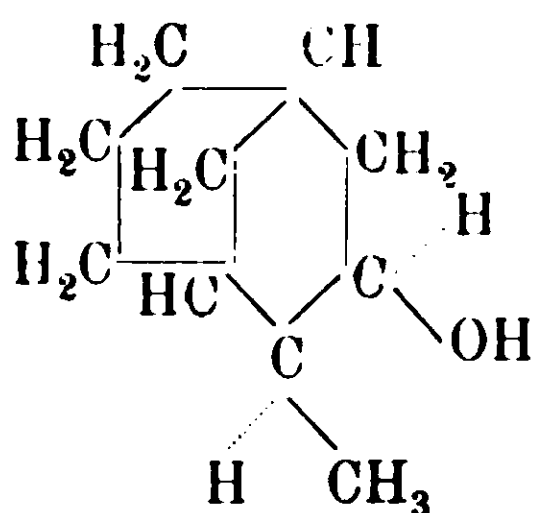
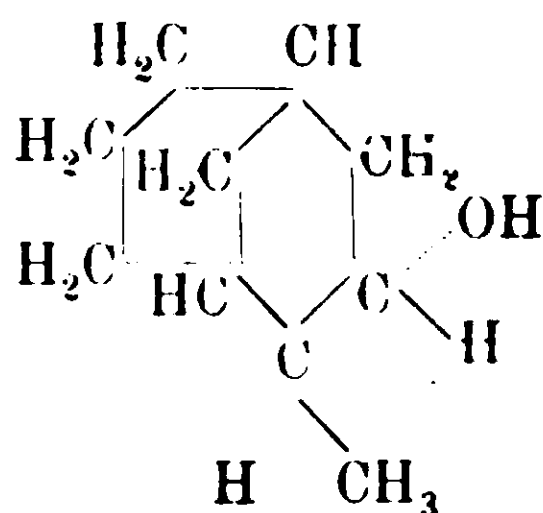
Per la canfora però questa nomenclatura non è sufficiente, perchè casi omonimi di stereoisomeria si ripetono, come risulta dai quadri sinottici, per i derivati sia della canfora destrogira che della canfora sinistrogira. Per distinguere quindi questi due tipi, diversi soltanto per la direzione secondo la quale deviano la luce polarizzata, farò uso delle due lettere greche δ e α, iniziali delle parole δεξιά (= destra) e ἀριστερά (=sinistra) e le segnerò dopo il nome razionale del corpo.

Le due figure che io ho proposto per la canfora destrogira e la canfora sinistrogira contengono due atomi di carbonio asimmetrici e inoltre portano disposti in posizione *cis* il CH_3 e gli altri tre atomi di carbonio $—C_3H_6—$ che sono legati in posizione meta con altri tre del nucleo a costituire un secondo esagono.

II. *Borneoli.* Quando si riduce la canfora (supponiamo la destrogira) l'ossigeno può staccarsi dal carbonio sia dal legame in posizione *cis* che da quello in posizione *trans*. Risulteranno così,

come avviene infatti, simultaneamente due borneoli e di questi sarà stabile quello in cui l' OH si trova legato in posizione *cis*, perchè su di esso, radicale negativo, esercitano attrazione i due radicali positivi CH_3 e $—C_3H_6$ · ; instabile l' altro in posizione *trans*, nel quale, per la medesima ragione, l' OH tende a passare nella posizione *cis*. E basta l'azione semplice dei solventi per eterminar e questa metatesi:

cis-borneol δ (stabile) — trans-borneol δ (instabile)

Nel piano:

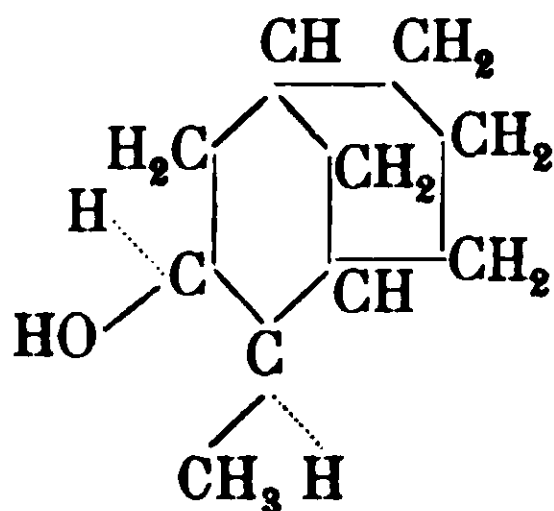
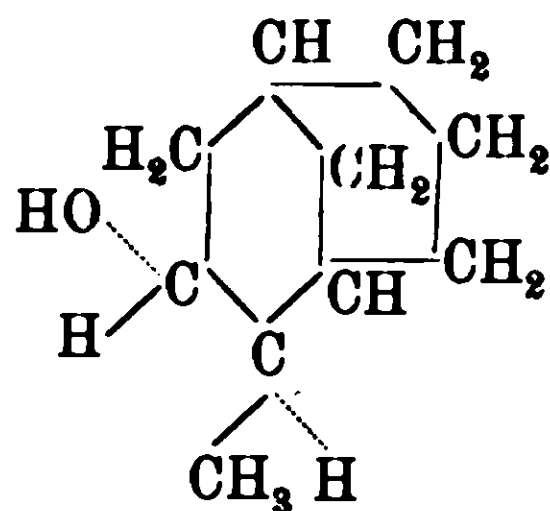
```
    H2C    CH                     H2C    CH
H2C/ H2C/   \CH2              H2C/ H2C/   \CH2
 |    |      |  H              |    |      |  OH
H2C  HC\    /C\               H2C  HC\    /C\
         C      OH                      C      H
        / \                            / \
       H   CH3                        H   CH3
```

cis-borneol δ (stabile) — trans-borneol δ (instabile)

È evidente che tutti e due per ossidazione debbano ridare la medesima canfora destrogira originaria.

Perfettamente lo stesso si ripete per la canfora sinistrogira. Avremo quindi:

$CH \quad CH_2$
$H_2C \quad CH_2 \quad CH_2$
$H \quad C \quad CH \quad CH_2$
$HO \quad C$
$CH_3 \quad H$

cis-borneol α
(stabile)

$CH \quad CH_2$
$H_2C \quad CH_2 \quad CH_2$
$HO \quad C \quad CH \quad CH_2$
$H \quad C$
$CH_3 \quad H$

trans-borneol α
(instabile)

oltre i composti racemici:

1° dei due cis-borneoli δ e α;

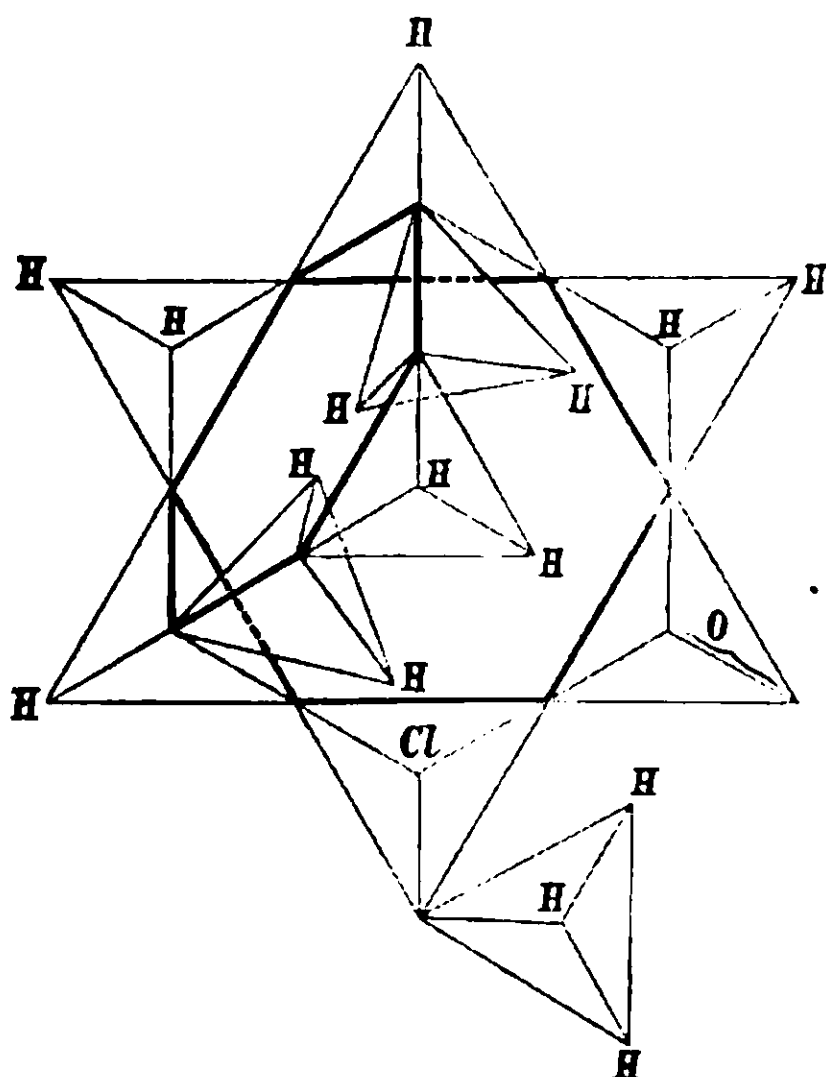
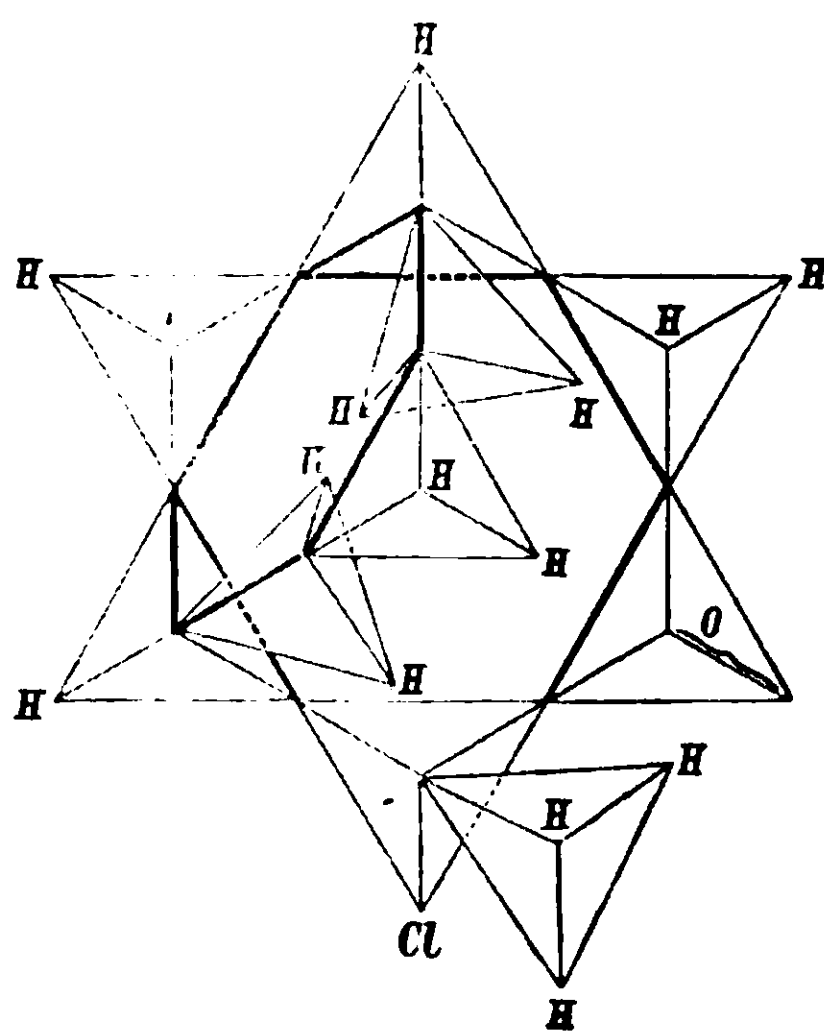
2° dei due trans-borneoli δ e α;

3° del cis-borneol δ e trans-borneol δ;

4° del cis-borneol α e trans-borneol α.

Ma il 3° e il 4° non saranno veri composti, perchè i componenti non sono uno immagine speculare dell'altro.

III. *Cloro— e bromocanfore.* Considerazioni identiche debbono ripetersi per le due cloro— e bromocanfore stabile e instabile.

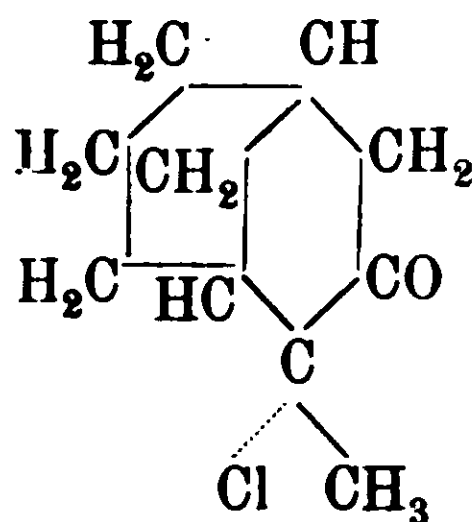
Avremo quindi:

cis-clorocanfora δ
(stabile)

trans-clorocanfora δ
(instabile)

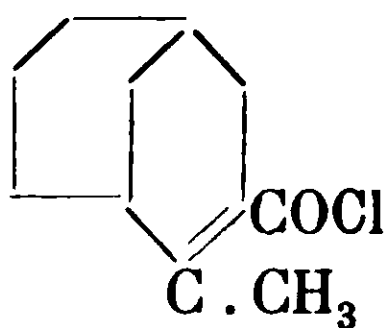
E nel piano :

H₂C CH / H₂C H₂C CH₂ / H₂C HC CO / C / CH₃ Cl

cis-clorocanfora δ
(stabile)

H₂C CH / H₂C CH₂ CH₂ / H₂C HC CO / C / Cl CH₃

trans-clorocanfora δ
(instabile)

Si può ammettere il passaggio dell' instabile nella stabile per semplice trasposizione o, se si vuole, attraverso la forma intermedia ipotetica :

COCl / C . CH_3

Non si è cercato ancora di preparare gli omonimi corrispondenti della canfora sinistrogira.

Nel caso in cui invece di radicali negativi avvenga la sostituzione con radicali positivi il CH_3 e il $—C_3H_6—$ o non eserciteranno alcuna azione o una ripulsione, secondo la natura più o meno positiva del radicale introdotto. Potrebbe darsi che questo sia il caso della formazione dell'isomero $C_{10}H_{17}NO$ dall' amidocanfora di R. Schiff e P. Maissen ; sebbene si possano dare altre spiegazioni, le quali sarebbero per ora inutili, mancando il fondamento sperimentale.

Ciò che ho detto per i borneoli e le cloro— e bromocanfore si può immaginare debba ripetersi per tutti gli altri derivati della canfora. Riesce quindi evidente che parecchi dei composti descritti finora richiedono uno studio più accurato per tentar di separare fra di loro gli stereoisomeri che simultaneamente si formano.

IV. *Acidi canforici.* Mi resta ad esporre la stereochimica del-

l'acido canforico, uno degli acidi più complessi che finora si siano studiati in chimica.

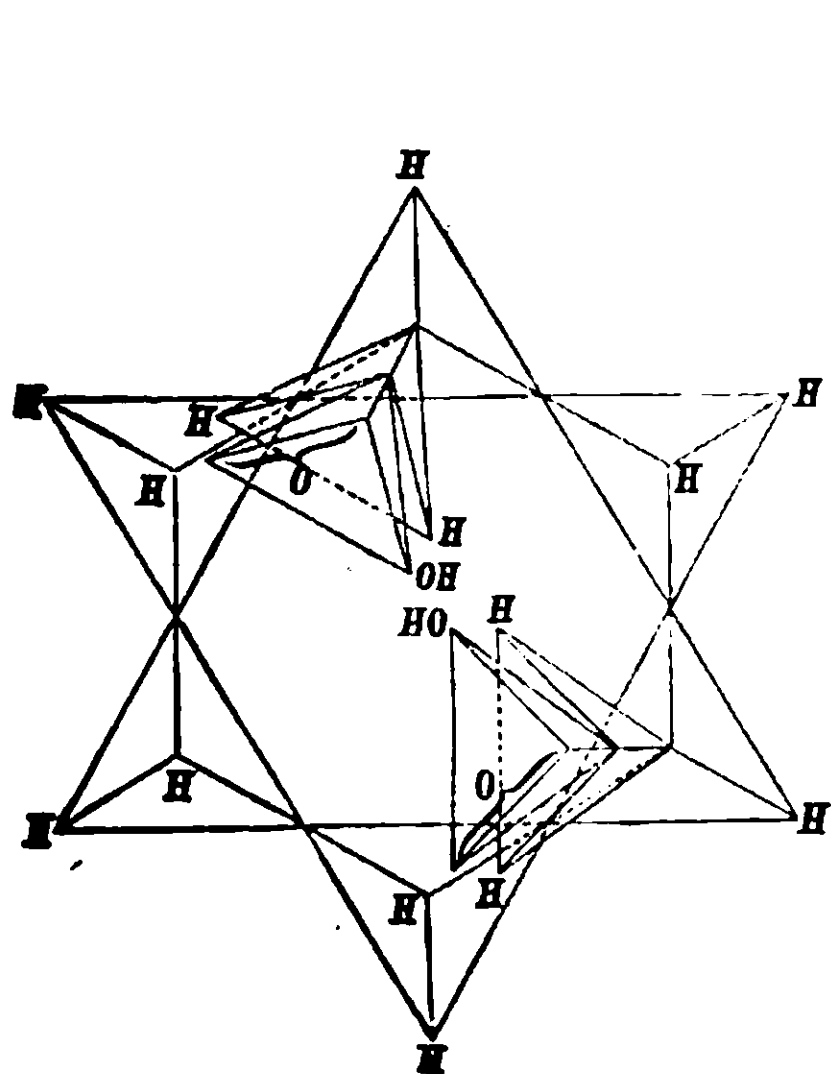
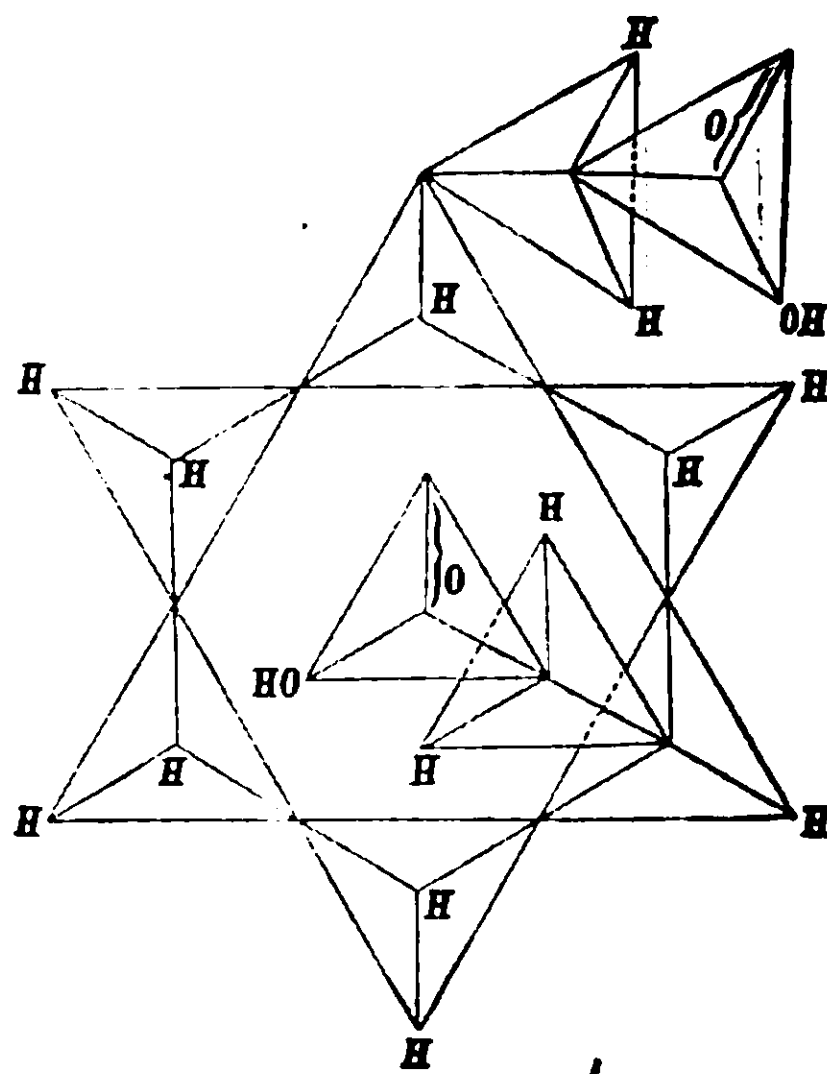
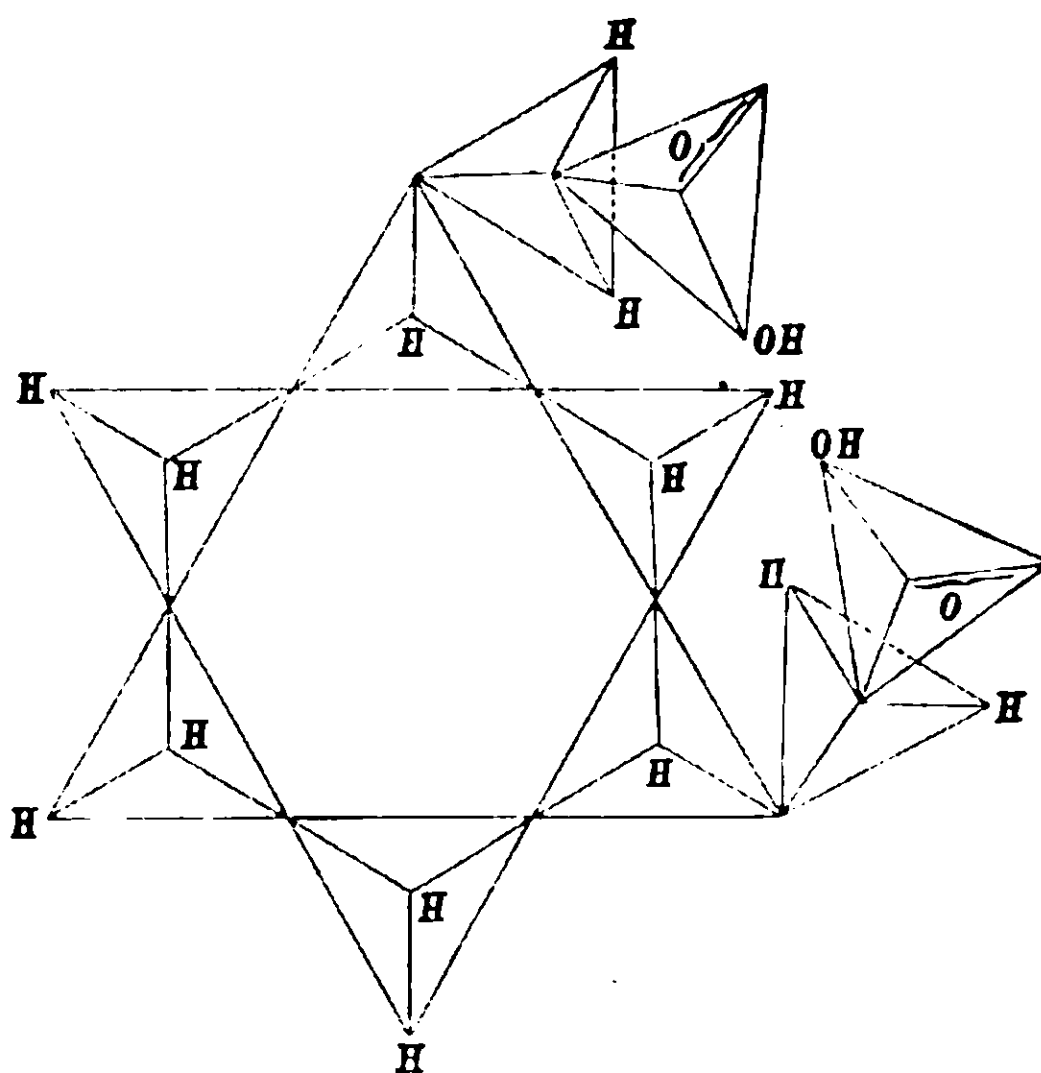
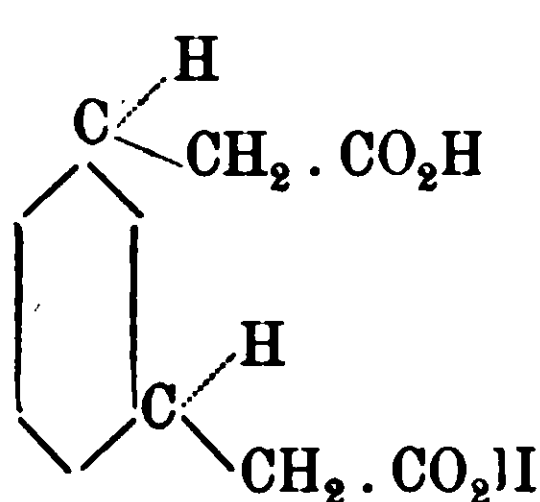
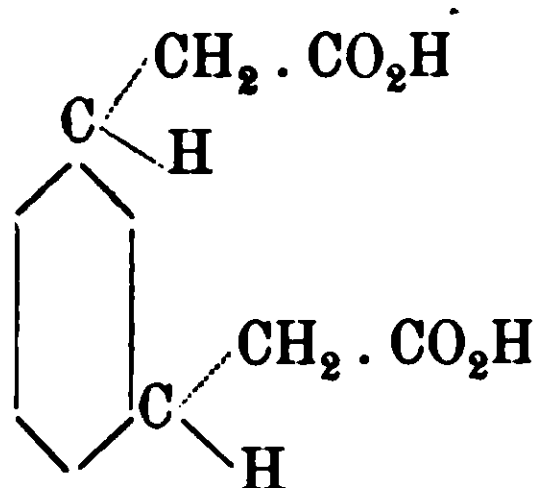
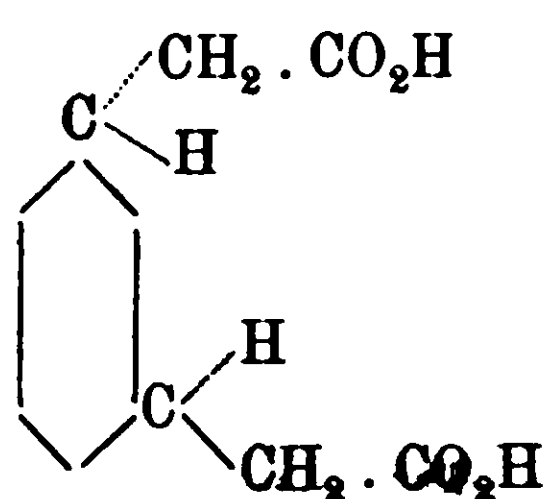
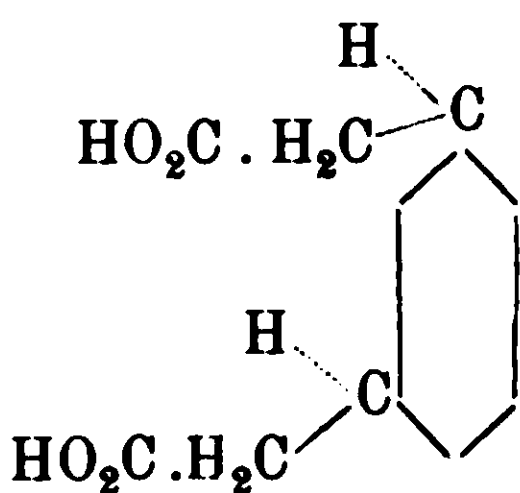
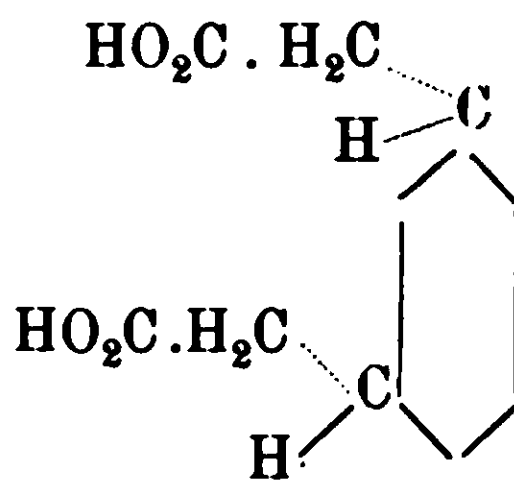
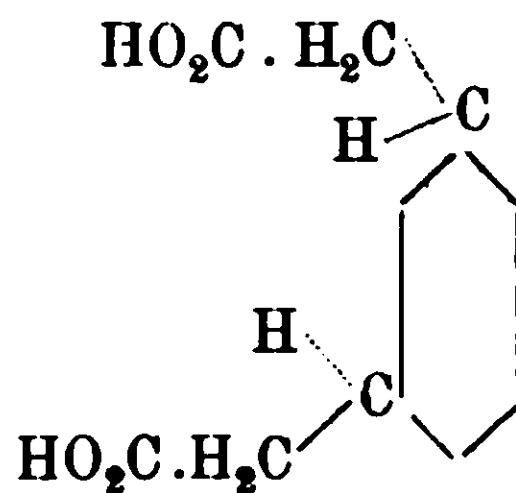
Rappresentando nello spazio le formolo che io ho proposto nel piano risultano le figure seguenti:

acido cis-canforico δ
(l'ordinario)

acido cia-transcanforico δ
(di Marsh)

acido trans-canforico δ
(di Friedel)

Figure identiche risultano per gli omonimi della canfora sini-

strogira, soltanto la molecola per ciascuno di essi è orientata in senso contrario.

Nel piano si possono rappresentare in questo modo:

acido cis-canforico δ (l'ordinario) — acido trans-canforico δ (di Friedel) — acido cis-transcanforico δ (di Marsb)

acido cis-canforico α (di Chautard) — acido trans-canforico α (di Jungfleisch) — acido cis-transcauforico α (non ancora ricercato)

I risultati sperimentali sono in pieno accordo con le formole proposte. Infatti gli acidi che io ho denominato ciscanforico e transcanforico si possono trasformare l'uno nell'altro; hanno potere rotatorio uguale, ma contrario perchè uno è immagine speculare dell'altro; per la medesima ragione danno per compenso un acido inattivo (mesocanforico) e, ciò che è più importante, forniscono tutti e due facilmente l'anidride, perchè i due carbossili nella molecola sono orientati nello stesso senso e si possono liberamente urtare.

Invece l'acido cis–transcanforico per le ragioni opposte non può dare con gli acidi cis o transcanforico un acido inattivo e nemmeno può fornire anidride: fatti che sperimentalmente sono stati constatati.

Gli acidi inattivi per compensazione che si possono prevedere con gli schemi proposti sono i seguenti:

1° combinazione degli acidi cis δ e α;

2° combinazione degli acidi trans δ e α;
3° combinazione degli acidi cis-trans δ e α;
4° combinazione degli acidi cis e trans δ;
5° combinazione degli acidi cis e trans α.

Di questi alcuni sono già noti, altri o sono stati male studiati o non ricercati.

Seguendo quest'ordine d'idee casi simili di stereoisomeria debbono ricercarsi per gli acidi canfolico, canfolenico...

Palermo. Istituto chimico dell'Università. Marzo 1891.

Ricerche sul gruppo della canfora;

nota III. di G. ODDO.

Sulla pretesa sintesi della canfora dal cimene.

Nel 1872 Oppenheim (1) annunziò che ossidando completamente il cimene con miscuglio cromico aveva visto in un caso depositarsi nella canna del refrigerante una sostanza (gr. 1,5 circa da gr. 20 di cimene) la quale sia dai caratteri organolettici che dall'analisi sembrava identica alla canfora ordinaria, col punto di fusione però più basso (tra 162-165°).

Il cimene da lui adoperato provveniva dall'olio di trementina ed era residuo di altre ossidazioni. Un risultato identico ottenne col cimene dal citrene; ma il rendimento fu molto più scarso.

Di questo fatto pare che in seguito non si siano molto occupati nè l'autore nè altri chimici; perchè in tutte le memorie originali che ho letto, e vanno dal 1872 ad oggi, una sola volta ne ho trovato fatto un cenno in una pubblicazione di Kachler dell'anno successivo.

Questi crede probabile che il composto di Oppenheim sia un

(1) Berichte der deutsc. chem. Gesell. 1872, 631.

prodotto di addizione di cimene con acqua del tipo di quelli della trementina con acqua.

Eppure sarebbe del più grande interesse, perchè tenderebbe a dimostrare direttamente che la canfora è un derivato del cimene, secondo l'ipotesi di Kekulè. Perciò io ho ripetuto l'esperienza.

Anzitutto però ho curato di aver cimene puro. L'ho preparato col metodo di Paternò facendo agire il fosforo rosso e lo zolfo sulla canfora (1).

Però, siccome il cimene trascina sempre una certa quantità di canfora, che non si riesce ad eliminare completamente facendolo ricadere a lungo e ripetute volte sul sodio e per distillazioni frazionate (come mostra il debole potere rotatorio che Paternò e Pisati riscontravano costantemente nel cimene adoperato nelle loro ricerche) ho lavato il prodotto grezzo con acido solforico diluito con acqua (4 : 1).

Nel primo lavaggio diluendo l'H_2SO_4, separato dagl'idrocarburi, con molta acqua precipitò una notevole quantità di canfora; nel secondo si osservò appena un intorbidamento; nel terzo lavaggio l'H_2SO_4 rimase, aggiungendo acqua, perfettamente limpido.

Lavai allora il cimene con acqua, lo disseccai e lo distillai. Il termometro salì subito a 173^0 circa e due terzi del liquido fin dalla prima distillazione passarono tra 173-176^0. Questa porzione la feci ricadere due volte per la durata di 4-5 ore sul sodio: ridistillatala passò quasi completamente tra 173^0,5-175^0 (temperatura non corretta). Il cimene così ottenuto era del tutto inattivo al polarimetro sensibilissimo di Laurent.

L'ossidai, seguendo i dettagli di Oppenheim, riscaldando in apparecchio a ricadere per un giorno gr. 20 di cimene con un miscuglio di una parte di cromato potassico e una parte e mezza di H_2SO_4 diluito con 3 volumi di acqua, aggiungendo per un imbuto a rubinetto nuovo miscuglio ossidante quando il contenuto del pallone diventava verde.

L'ossidazione, com'è noto, si compie lentamente e non constatai, per quante cure avessi usato, nessuna traccia di sublimato, e come prodotto ultimo non ottenni che il solito acido tereftalico.

Ripetei l'esperienza 3 o 4 volte, sempre con gli stessi risultati.

(1) Gazzetta chim. 1874, 116.

Io credo quindi che il cimene adoperato da Oppenheim contenesse ancora delle tracce dei terpeni dai quali provveniva e che esclusivamente per ossidazione di questi si sia formato uno dei tanti isomeri della canfora, come il pinol di Wallach.

Quella reazione quindi si deve cancellare dai libri di testo.

Palermo. Istituto chimico dell'Università. Marzo 1891.

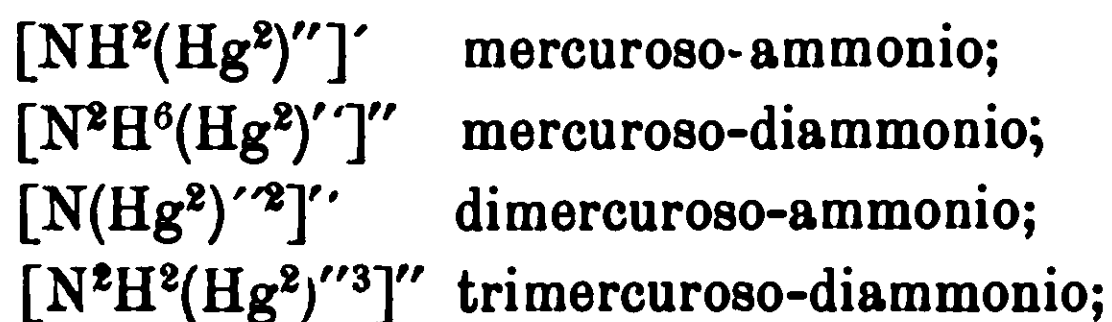
Ricerche sopra i cosidetti composti mercuroso-ammonici;

di L. PESCI.

(*Giunta il 24 novembre 1891*).

Col nome di composti mercuroso-ammonici sono indicati i prodotti che si formano trattando i sali mercurosi con ammoniaca.

Si ammette che essi provengano dalla sostituzione dell'idrogeno basico degli acidi per opera dei seguenti radicali:

$[NH^2(Hg^2)'']'$	mercuroso-ammonio;
$[N^2H^6(Hg^2)'']''$	mercuroso-diammonio;
$[N(Hg^2)''^2]'$	dimercuroso-ammonio;
$[N^2H^2(Hg^2)''^3]''$	trimercuroso-diammonio;

Ho preparato i principali di questi composti, descritti ne' trattati, ed ho rilevato che tutti, esaminati al microscopio, a luce riflessa, mostrano dei globetti piccolissimi di mercurio metallico i quali si fanno più voluminosi per effetto di una leggera compressione. Questi prodotti indicati finora come specie chimiche ben definite, sono adunque mescolanze.

Allo scopo di stabilire la natura di queste miscele ho fatto una serie di ricerche, dalle quali è risultato che quando si tratta un sale mercuroso con ammoniaca, metà del mercurio si riduce allo stato metallico e contemporaneamente si forma un sale di mercuriammonio e precisamente quello che prende nascimento quando nelle stesse condizioni il corrispondente sale mercurico venga pure trattato con ammoniaca.

Le ricerche hanno presentato diverse difficoltà anche per il fatto che i prodotti si alterano con grande rapidità particolarmente sotto l'influenza della luce.

Esse furono specialmente indaginose per la determinazione del mercurio metallico.

Ricorsi dapprima all'azione dell'acido azotico freddo e diluito onde generarne azotato mercuroso che poi trasformavo in calomelano; ed ebbi per qualche sostanza risultati soddisfacenti. Ma in generale l'applicazione di questo processo riuscì inadatta specialmente per i prodotti di non recente preparazione. Quindi l'acido nitrico fu sempre impiegato per avere una prova chimica della presenza di mercurio metallico, ma non sempre per la separazione e determinazione del metallo libero.

Miglior risultato ottenni operando secondo il processo seguente. Da esperienze, tuttora inedite, di E. Balestra risulta che i sali di mercuriammonio si sciolgono facilmente in taluni sali ammoniacali come il solfato ed il nitrato, e tale soluzione è oltremodo favorita dalla presenza di ammoniaca. In questi trattamenti il radicale mercuriammonio $(Hg^2N)'$, non viene alterato. Traendo profitto da questo fatto ed impiegando una soluzione satura di solfato d'ammonio, addizionata di ammoniaca, riuscii alla separazione completa dei costituenti le mescolanze studiate.

I trattamenti furono in generale aiutati col calore e ripetuti fino a che, mediante la lente, si poteva constatare la purezza del mercurio metallico residuo.

Il mercurio così separato veniva trasformato in cloruro mercurico e dosato allo stato di solfuro. Il mercurio del sale mercuriammonico sciolto dal solfato d'ammonio, veniva pure determinato allo stato di solfuro trattando la soluzione con idrogeno solforato.

Ho detto sopra che queste sostanze si alterano rapidamente in particolar modo se esposte all'influenza della luce.

L'alterazione si rende manifesta principalmente dal fatto che diminuisce in modo molto sensibile la quantità di mercurio metallico, a vantaggio di quello che si calcola come parte costituente del radicale $(Hg^2N)'$.

Per avere quindi dei risultati, per quanto possibile, esatti, ho proceduto nel modo seguente.

Ho determinato nei prodotti secchi il mercurio totale; e negli stessi prodotti, di recente preparati ed ancora umidi, conservati fuori dell'azione della luce, ho determinato, mediante il suesposto processo le quantità relative di mercurio metallico e mercuriammonico (1). I risultati furono, come si vedrà, molto soddisfacenti.

I metodi analitici applicati per le altre determinazioni furono quelli da me altre volte descritti (2).

Azione dell'ammoniaca sul cloruro mercuroso.

Kane (3) trattando il calomelano con ammoniaca acquosa ottenne una polvere nerastra, che si fece grigia per essiccazione e la composizione della quale trovò corrispondente alla formola NH^2Hg^2Cl.

Questo prodotto è comunemente designato col nome di *cloruro di mercuroso-ammonio*, o coll'altro di *cloroamiduro mercuroso.*

La sostanza preparata in quella maniera dal calomelano, ottenuto per precipitazione, presenta i caratteri descritti da Kane.

Esaminata al microscopio, nel modo indicato, mostra all'evidenza di contenere mercurio metallico, come già dissi. Non è a credere che questo mercurio metallico provenga da una scomposizione provocata dalle manipolazioni occorse alla preparazione e purificazione del prodotto stesso, cioè da una scomposizione dovuta ad azione meccanica. Basta difatti esporre per pochi istanti in una atmosfera ammoniacale il calomelano umido, disposto sopra un vetro da microscopio per potervi scorgere a mezzo di questo istrumento le goccioline metalliche.

Trattata con acido nitrico diluito e freddo svolge biossido d'azoto: nel liquido si trova sciolto dell'azotato mercuroso.

Trattata con potassa caustica a freddo, svolge ammoniaca: ne svolge pure trattata con soluzione di bromuro d'ammonio.

Seccata all'aria, diede all'analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,9452 di sostanza fornirono gr. 0,9690 di solfuro mercurico.

(1) Qualifico così il mercurio che fa parte del radicale $(Hg^2N)'$.

(2) Gazz. ch. XIX, 518 e XX, 485.

(3) Ann. Pharm. **18**, 298.

II. gr. 0,8183 di sostanza distillati eon soluzione di potassa caustica fornirono gr. 0,0150 di ammoniaca.

III. gr. 0,7641 di sostanza distillati con solfuro di sodio fornirono gr. 0,0272 di ammoniaca.

IV. gr. 0,6954 di sostanza trattati con soluzione satura di bromuro d'ammonio fornirono gr. 0,0525 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N= = gr. 0,0108.

V. gr. 0,8235 di sostanza fornirono gr. 0,2467 di cloruro di argento.

Sul prodotto di recente preparato ed ancora umido, si fecero due saggi per determinare le quantità relative di mercurio metallico e di mercurio mercuriammonico.

In uno degli esperimenti si trovò che il primo costituente stava al secondo come 0,95 : 1. Nell' altro esperimento il rapporto fu 0,98 : 1.

Parmi così abbastanza dimostrato che nella sostanza esaminata il mercurio totale si trova per metà sotto forma di combinazione solubile nel solfato d'ammonio, e per l' altra metà allo stato metallico.

L'insieme poi dei risultati induce ad ammettere che il prodotto che si forma tra l' ammoniaca acquosa ed il calomelano sia una miscela di precipitato bianco infusibile e mercurio metallico nel rapporto:

$$Hg^2NCl\ ,\ ClNH^4 + Hg^2$$

	calcolato		trovato				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Hg metallico	44,29		—	—	—	—	—
		88,58	88,38	—	—	—	—
Hg mercuriamm.	44,29		—	—	—	—	—
N mercuriamm.	1,54		—	—	—	1,55	—
		3,08	—	—	2,93	—	—
N ammoniacale	1,54		—	1,51	—	—	—
Cl		7,86	—	—	—	—	7,42

La reazione quindi tra il calomelano e l'ammoniaca acquosa si deve interpretare nel modo seguente:

$$2Hg^2Cl^2 + 4NH^3 = [Hg^2NCl\ ,\ ClNH^4 + Hg^2] + 2ClNH^4\ .$$

Secondo questa equazione il calomelano, abbandonando metà del mercurio, produce il composto che l'ammoniaca genera dal sublimato corrosivo.

A meglio confermare la natura della miscela sopra descritta, ne trattai una certa quantità con soluzione di potassa caustica purissima, protraendo il trattamento fino a non avere più svolgimento di ammoniaca.

Il precipitato bianco infusibile in queste condizioni si trasforma in cloruro di mercuriammonio idrato, Hg^2NCl , H^2O.

Stando le cose come sopra ho esposto dovevasi ottenere una miscela di questo sale con mercurio metallico nel rapporto: $Hg^2NCl , H^2O + Hg^2$; e l'ottenni difatti.

Il prodotto della reazione colla potassa caustica fu lavato ed asciugato fra carta. Esso non aveva cambiato sensibilmente di aspetto. Trattato con acido nitrico diluito e freddo, svolse biossido d'azoto e produsse azotato mercuroso.

Fu seccato all'aria, ed analizzato.

VI. gr. 1,2114 di sostanza fornirono gr. 1,290 di solfuro mercurico.

VII. gr. 0,9736 di sostanza trattati con solfuro di sodio produssero gr. 0,0170 di ammoniaca.

VIII. gr. 0,7582 di sostanza trattati con soluzione satura di bromuro d'ammonio, fornirono gr. 0,0578 di ammoniaca; $\frac{1}{4}N$ = gr. 0,0119.

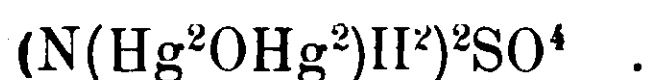
Sul prodotto di recente preparato si determinarono le quantità relative di mercurio metallico e di mercurio mercuriammonico. I due costituenti furono trovati nel rapporto di 0,92 : 1.

I risultati analitici suesposti corrispondono abbastanza bene, per la mescolanza: $Hg^2NCl , H^2O + Hg^2$.

	calcolato		trovato		
			VI.	VII.	VIII.
Hg metallico	46,11	92,22	—	—	—
			91,80	—	—
Hg mercuriamm	46,11		—	—	—
N		1,61	—	1,44	1,57

Azione dell'ammoniaca sopra il solfato mercuroso.

Kane (1) trattando con ammoniaca il solfato mercuroso neutro, ottenne una polvere grigio-scura avente la composizione

$$(N(Hg^2OHg^2)H^2)^2SO^4 \quad .$$

Lefort (2) rilevò che quando l' ammoniaca viene impiegata in forte eccesso si ottiene soltanto mercurio metallico.

Preparai il prodotto trattando il solfato mercuroso, ottenuto per precipitazione tra l' azotato mercuroso ed il solfato di sodio, con ammoniaca, operando nel modo seguente.

Stemperai il solfato in molta acqua ed aggiunsi l'ammoniaca a piccole frazioni , agitando vivamente e decantando ogni volta il liquido limpido soprastante al prodotto polveroso che si deponeva, liquido che sostituiva con nuova acqua. Ripetei questi trattamenti fino a che il composto ebbe assunto un coloramento grigio-cupo persistente, ed il liquido una reazione lievemente alcalina. Verso la fine della preparazione la sostanza fu introdotta in mortaio e le ultime aggiunte di ammoniaca furono accompagnate da viva macinazione. Raccolsi su filtro e lavai accuratamente con acqua.

La polvere grigio-scura così ottenuta, esaminata al microscopio mostrò contenere mercurio metallico in forma di globetti splendenti. Anche per questo caso si verificò non essere la presenza del metallo dovuta a decomposizione provocata dalle manipolazioni. Si constatò difatti la presenza dei globetti metallici anche in un saggio di solfato mercuroso disposto sopra un vetro da microscopio ed esposto all'azione del gaz ammoniaco.

Trattata con potassa caustica a freddo, svolse ammoniaca. Ammoniaca svolse anche per opera del bromuro d'ammonio.

Con acido nitrico diluito e freddo produsse biossido di azoto e generò azotato mercuroso. Contemporaneamente il prodotto si trasformò in una polvere biancastra la quale raccolta sopra filtro e lavata dimostrò possedere la composizione della sostanza

$$7(Hg^2N)^2SO^4 \, , \, SO^4(NH^4)^2 \, , \, 12H^2O \quad ;$$

(1) Ann. Ch. Phys. **72**, 233.

(2) J. Pharm. 1845. 5.

la quale si può ottenere trattando il solfato mercurico prima con ammoniaca, poi con acqua (1).

Seccata all'aria, fornì all'analisi i numeri seguenti :

IX. gr. 0,4936 di sostanza furono trattati con acido nitrico diluito e freddo, fino ad averli trasformati in una polvere bianca. Si filtrò e dal liquido, mediante acido cloridrico si ricavarono gr. 0,2984 di calomelano.

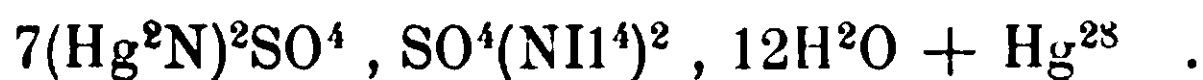
X. gr. 0,9452 di sostanza fornirono gr. 0,9800 di solfuro mercurico.

XI. gr. 0,7337 di sostanza distillati con solfuro di sodio fornirono gr. 0,0155 di ammoniaca.

XII. gr. 0,8741 di sostanza trattati con soluzione satura di bromuro di ammonio fornirono gr. 0,0714 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0147.

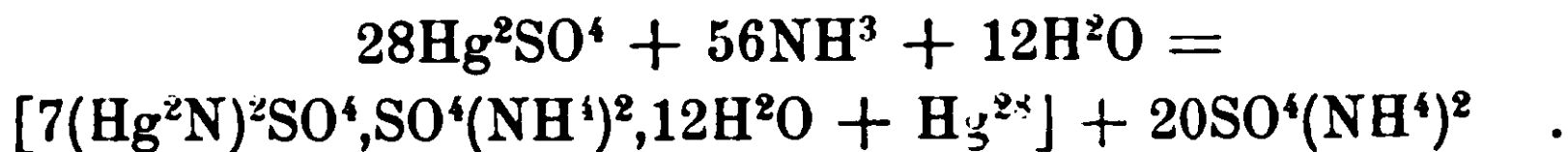
Sul prodotto di recente preparato si determinarono le quantità relative di mercurio metallico e di mercurio mercuriammonico. Si trovò in media che il primo costituente stava al secondo come 0,97 : 1.

Ho detto sopra che il solfato mercurico trattato con ammoniaca e lavato con acqua genera il composto $7(Hg^2N)^2SO^4, SO^4(NH^4)^2, 12H^2O$. Il prodotto della reazione tra l'ammoniaca ed il solfato mercuroso corrisponde per composizione alla miscela :

$$7(Hg^2N)^2SO^4 , SO^4(NH^4)^2 , 12H^2O + Hg^{28} .$$

	calcolato		trovato			
			IX.	X.	XI.	XII.
Hg metallico	45,10	90,20	44,62	—	—	—
			—	89,38	—	—
Hg mercuriamm.	45,10		—	—	—	—
N mercuriamm.	1,58	1,80	—	—	—	1,68
			—	—	1,74	—
N ammoniacale	0,22		—	—	—	—

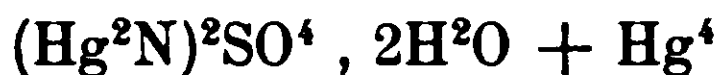
(1) Gazz. chim. XX, 497.

La reazione tra il solfato mercuroso e l' ammoniaca va quindi, interpretata nel seguente modo:

$$28Hg^2SO^4 + 56NH^3 + 12H^2O =$$
$$[7(Hg^2N)^2SO^4, SO^4(NH^4)^2, 12H^2O + Hg^{28}] + 20SO^4(NH^4)^2 \quad .$$

Il fatto osservato da Lefort, ed accennato in principio di qaesto capitolo, si spiega facilmente tenendo conto che nella reazione tra il solfato mercuroso e l'ammoniaca si produce molto solfato di ammonio il quale, coadiuvato da un eccesso di ammoniaca, scioglie il composto mercuriammonico lasciando soltanto il mercurio metallico.

Il composto $7(Hg^2N)^2SO^4$, $SO^4(NH^4)^2$, $12H^2O$, trattato con potassa o soda caustica diluite e fredde, perde ammoniaca e si trasforma in semplice solfato di mercuriammonio idrato (1) $(Hg^2N)^2SO^4$, $2H^2O$.

Per meglio dimostrare la natura della sopradescritta miscela ho tentato, con buon esito, la sua trasformazione in

$$(Hg^2N)^2SO^4 , 2H^2O + Hg^4$$

Alcuni grammi del prodotto furono tenuti in digestione per diverse ore con potassa caustica diluita. La massa svolse ammoniaca, ma non cambiò d'aspetto. Raccolsi sopra filtro e lavai accuratamente.

Seccata all'aria, diede all'analisi i numeri seguenti:

XIII. gr. 1,1407 di sostanza furono trattati con acido nitrico diluito fino ad avere sciolto tutto il mercurio metallico. Si filtrò e dal filtrato si ricavarono gr. 0,6095 di calomelano.

XIV. gr. 0,9864 di sostanza fornirono gr. 1,0345 di solfuro mercurico,

XV. gr. 0,7443 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,0510 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0105.

(1) Gazz. chim. XX.

calcolato per $(Hg^2N)^2SO^4, 2H^2O + Hg^4$			trovato XIII.	XIV	XV.
Hg metallico	45,45	90,90	45,38	—	—
			—	90,41	—
Hg mercuriamm.	45,45		—	—	—
N		1,59	—	—	1,41

Azione dell'ammoniaca sul nitrato mercuroso.

Abbandonando in atmosfera leggermente ammoniacale una soluzione di nitrato mercuroso, contenente la minor quantità possibile di acido nitrico, si separano dei bellissimi prismi triclinici, scoloriti trasparenti, dotati di forte rifrangenza, la composizione dei quali fu riconosciuta corrispondente a quella del nitrato mercuroso basico indicato nel trattato del Gmelin colla formola $5Hg^2O, 3N^2O^5, 2H^2O$ (1).

Il precipitato che si forma trattando una soluzione di nitrato mercuroso con ammoniaca acquosa, fu denominato in antico *mercurio solubile di Hahnemann.*

A questo prodotto fu attribuito molto valore terapeutico ed ebbe, un tempo, gran voga in Germania ed in Francia come antisifilitico, ma fu poi abbandonato perchè di composizione variabile e quindi poco fedele nel suo impiego. A questa sua instabilità di composizione debbonsi attribuire le lunghe discussioni, le numerose ricerche intorno alla sua preparazione ed alle sue proprietà.

La sua preparazione si pratica versando in uno sciolto diluito e neutro, per quanto possibile, di nitrato mercuroso, dell' ammoniaca pure diluita, agitando vivamente.

Secondo Soubeiran (2) le prime porzioni di precipitato contengono ossido mercuroso, poco acido nitrico e punto ammoniaca. Questo fatto evidentemente si può verificare soltanto quando

(1) Anorg. Chem. vol. III, pag. 806.
(2) Op. cit., pag. 844.

l' ammoniaca sia aggiunta in quantità assai piccola rispetto alla proporzione del sale mercuroso, nel quale caso prende indubbiamente nascimento il sale basico da me ottenuto nel modo sopra descritto.

Secondo Pagenstecher (1) allorquando si impieghi ammoniaca in eccesso, il filtrato contiene nitrato basico mercurico-ammonico che per evaporazione dell'ammoniaca si ottiene cristallizzato.

Mitscherlich (2) osservò che per effetto di un eccesso di ammoniaca, il precipitato si scompone in mercurio metallico e nel detto nitrato basico mercurico-ammonico che si scioglie nell'ammoniaca eccedente.

Ho proceduto alla preparazione del mercurio di Hahnemann in due maniere.

Seguendo la prima ho precipitato la soluzione di nitrato mercuroso coll'ammoniaca acquosa, impiegando questa in quantità tale da rendere il liquido appena appena alcalino.

Seguendo l'altra ho sottoposto allo stesso trattamento una soluzione del nitrato basico di Lefort (3), ottenuta aggiungendo ad uno sciolto di azotato mercuroso bicarbonato di potassio fino a precipitato costante e filtrando.

In ambo i casi ottenni una polvere di colore grigio-nero, la quale svolgeva ammoniaca per opera della potassa caustica diluita e fredda. Ne svolgeva pure per opera del bromuro d' ammonio. Coll' acido nitrico diluito e freddo produceva biossido di azoto e forniva una soluzione di azotato mercuroso. Esaminata al microscopio dimostrava contenere mercurio metallico. Anche in questo caso si potè dimostrare essere la presenza del mercurio originaria all'atto della formazione del prodotto in quanto mercurio metallico si riscontrò pure in un saggio fatto esponendo all'azione del gaz ammoniaco il nitrato mercuroso disposto sopra una lastra da microscopio.

La sostanza seccata all'aria, diede all'analisi i numeri seguenti:

XVI. gr. 0,9135 di sostanza fornirono gr. 0,9212 di solfuro mercurico.

(1) Op. cit., 844.
(2) " "
(3) J. Pharm. [3] **8**, 5.

XVII. gr. 0,6976 di sostanza furono sospesi nell'acqua e decomposti mediante l'idrogeno solforato. Il liquido filtrato possedeva reazione neutra e per evaporazione fornì gr. 0,0786 di azotato d'ammonio.

XVIII. gr. 0,5468 di sostanza distillati con solfuro di sodio fornirono gr. 0,0128 di ammoniaca.

XIX. gr. 0,8436 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio fornirono gr. 0,0595 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0123.

XX. gr. 0,7224 di sostanza assoggettati allo stesso trattamento diedero gr. 0,0476 di ammoniaca; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0098.

Tanto nella sostanza ottenuta dal nitrato mercuroso ordinario quanto in quella preparata dal nitrato basico, si determinarono le quantità relative di mercurio metallico e di mercurio mercuriammonico ricorrendo al solito processo del solfato d'ammonio. In ambo i saggi si rilevò che i due costituenti si trovavano in quantità sensibilmente eguali.

Da questi fatti risulta che la sostanza in esame corrisponde per composizione alla miscela:

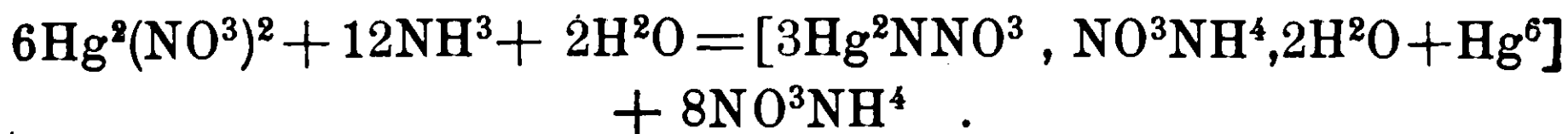
$$3Hg^2NNO^3 , NO^3NH^4 , 2H^2O + Hg^6 .$$

	calcolato		trovato				
			XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
Hg metallico	43,73	87,46	—	—	—	—	—
			86,93	—	—	—	—
Hg mercuriamm.	43,73		—	—	—	—	—
N mercuriamm.	1,53	2,04	—	—	—	1,45	1,36
			—	—	1,92	—	—
N ammoniacale	0,51		—	—	—	—	—
N^2O^5		7,87	—	7,61	—	—	—

Il composto $3Hg^2NNO^3$, NO^3NH^4, $2H^2O$ che fa parte di questa miscela si può ottenere dal nitrato mercurico per azione di quantità non eccedente di ammoniaca diluita (1).

(1) Gazz. ch. XX, 490.

La miscela descritta si forma dal nitrato mercuroso secondo l'equazione seguente :

$$6Hg^2(NO^3)^2 + 12NH^3 + 2H^2O = [3Hg^2NNO^3 , NO^3NH^4, 2H^2O + Hg^6] + 8NO^3NH^4 .$$

È inutile che io mi dilunghi sulle cause di incostante composizione del mercurio solubile di Hahnemann.

La sua formazione è accompagnata dalla produzione di gran copia di nitrato d'ammonio. È evidente che col concorso dell'ammoniaca in eccesso questo nitrato esercita una azione dissolvente sul composto mercuriammonico che fa parte della miscela ; ed è pure evidente che questa azione dissolvente è tanto più significante quanto più concentrata e quanto più acida sarà stata la soluzione dell'azotato mercuroso impiegata nella preparazione.

Similmente si spiegano i fatti osservati da Lefort e da Mitscherlich.

Parma. R. Università. Ottobre 1891

INDICE DEGLI AUTORI.

Le lettere *a* e *b* procedenti i vari numeri si riferiscono alla parte I e II del volume XXI.

G

K

L

M

N

O

P

S

T

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicati colle lettere *a* e *b*.

A

C

D

I

K

L

M

N

R

S

T

U

V

X

Z

ERRATA-CORRIGE

II. VOLUME.

				Errata	*Corrige*
Pag.	216	lin.	15	esclusa la materia zuccherina	escluse le materie zuccherine.
»	»	»	22	$\mu_0 = K \frac{v-a}{w-b}$	$\mu_0 = K \frac{va}{wb}$
»	»	»	24	pes successive	per successive.
»	»	»	32	$\lambda = K \frac{a}{w-b}$	$\lambda = K \frac{a}{wb}$
»	217	»	31	$\mu_0 = K \frac{v-a}{w-b}$	$\lambda = K \frac{v-a}{w-b}$
»	234	»	6	10 cc.	10,5 cc.
»	»	»	21	0,1984	0,1986.
»	»	»	26	12,22	13,22.
»	235	»	7	0,253	0,2534.
»	»	»	11	10,12	10,15.
»	307	»	14	precipitando	precipitandolo,
»	»	»	30	0,5672	0,5672, 558,38 molto press. a $Br_7 = 558,32$.
»	497	»	11	tetraidropirazina	trifeniltetraidropirazina.
»	580	»	14	Lefort	Pagenstecher.